SL 54/006

C. DRĂGULESCU

E. PETROVICI

CHIMIE STRUCTURALĂ MODERNĂ

CHIMIA COORDINANȚEI 8

C. Drăgulescu
E. Petrovici

CHIMIE STRUCTURALĂ MODERNĂ

CHIMIA COORDINANȚEI 8

EA

Lucrarea „Chimie structurală modernă" prezintă cititorului un material de o deosebită importanță științifică și practică. Știind că însușirile, calitățile, proprietățile pe care le prezintă o substanță se datoresc structurii ei interne, lucrarea tratează — sub multiple aspecte — despre arhitectura internă la nivel atomic, din aproape toate categoriile de substanțe (de la aliaje și compuși cu proprietăți magnetice sau laser deosebite, pînă la complecși cu importanță biochimică).

În partea generală, introductivă, se discută legătura chimică și tipurile ei, printr-o nouă optică, care îndeamnă cititorul la un nou mod de a gîndi și de a interpreta coeziunea dintre atomi. Prin noțiunile cuprinse (și însușite din lucrare), pe o cale relativ ușoară se poate afla *în ce măsură* un compus poate fi privit ca ionic sau atomic. Evaluarea numerică a caracterului ionic prin calcule simple permite astfel dezvoltarea unei mentalități mai puțin formale, mai aproape de realitatea ce constă în structura chimică și esența ei unitară.

Materialul care constituie obiectul monografiei este prezentat în partea a doua în funcție de poliedrul de octacoordinare ca parametru de clasificare, în partea a treia potrivit generatorilor de complecși, urmînd clasificarea periodică, iar în partea a patra, după natura liganzilor, clasificați pe baza criteriului funcțional.

Scanned with OKEN Scanner

Cititorul care dorește să se informeze asupra aspectelor recente ale dezvoltării chimiei structurale găsește în acest material informativ documentarea de început, iar cititorului avizat, specialist, i se oferă un bogat filon bibliografic în domeniul în care este interesat (metalurgistului sau electronistului la fel ca și biochimistului).

Deși materialul monografic este axat pe structurile în care apar atomi octacoordinați, legătura organică cu celelalte coordinanțe se face pe tot parcursul lucrării, ca și corelarea diverselor geometrii de coordinare la aceeași coordinanță.

Prin faptul că lucrarea descrie substanțe care prezintă importanță deosebită ca materiale tehnice noi, cu însușiri superioare, valoarea ei se relevă și din punct de vedere practic deoarece odată cu aprofundarea înțelegerii surselor ce generează însușirile urmărite, se stimulează și noi cercetări, pentru găsirea de noi soluții, mai bune.

Limbajul textului, cursiv, ușor de urmărit, însoțit de un material grafic original și sugestiv, face ca lectura să fie instructivă și plăcută în același timp.

Lei 70

Scanned with OKEN Scanner

541.49

Acad. prof.
CORIOLAN DRĂGULESCU

Dr. ing.
EMIL PETROVICI

CHIMIE STRUCTURALĂ MODERNĂ

CHIMIA COORDINANŢEI 8

Scanned with OKEN Scanner

PREFAȚĂ

Inițiativa pentru o monografie a structurilor de coordinanță S s-a găsit de la început în fața unei mulțimi de substanțe nebănuite atît ca număr cît și ca varietate, mulțime de forme care se cereau clasificate rațional și interpretate unitar. Amploarea cu care a crescut în ultimul timp interesul pentru elucidarea constituției interne a substanțelor a făcut ca numărul de referințe bibliografice, care în 1966 era de circa 600, după 5—6 ani să treacă de 3000. Acest voluminos material a servit pentru alcătuirea lucrării de față. Deși inevitabil limitat în timp, totuși, din punctul de vedere al posibilităților structurale el a permis o tratare exhaustivă a domeniului. Ritmul impetuos în care acest material a fost produs ne-a confruntat pe de o parte cu dificultățile aranjării și sistematizării lui, iar pe de altă parte cu problemele ivite din eterogenitatea interpretării legăturilor chimice din variatele tipuri de substanțe înrudite prin geometria de coordinare atomică. Astfel a izvorît — ca o necesitate — întregirea lucrării cu o parte generală privind legătura chimică și interpretarea ei unitară atît în structura moleculară cît și în cea reticulară a substanțelor. Pentru a putea răspunde acestui imperativ de generalizare și prezentare în același limbaj a celor mai variate forme de structuri chimice, s-a impus clarificarea unora dintre noțiuni, definirea univocă a altora sau adîncirea interpretării lor. Acest efort a adus roade neașteptate, grație cărora caracterul strict monografic a fost depășit oferind cititorului limbajul unitar pentru structura chimică în general, odată cu mijlocirea înțelegerii mai aprofundate, mai aproape de realitatea coeziunii interatomice.

Dacă prima parte — generală — a lucrării permite cîștigarea viziunii consecvente a structurii chimice, folosind soluțiile ecuației lui Schrödinger pentru interpretarea structurii orbitalilor atomici, recurgînd la numere de ordine și la coordinanțe pentru formulare, operînd cu noțiunile de electronegativitate medie, liganță și altele, atunci partea monografică — părțile

Scanned with OKEN Scanner

II — IV — oferă un bogat material de aplicație pentru considerațiile teoretice stabilite.

Trei criterii majore au stat la baza prelucrării materialului bibliografic și sistematizării acestuia. Un criteriu privește simetria de octacoordinare și conexiunea dintre formele ei (partea a doua), altul are în vedere generatorul de octacoordinanță și poziția acestuia în sistemul de clasificare periodică a elementelor (partea a treia), iar al treilea tratează liganzii care s-au găsit în structuri de coordinanță 8 (partea a patra).

Prin marea varietate a substanțelor de importanță tehnică sau biologică, care conțin atomi octacoordinați, lucrarea interesează un cerc larg de cititori, iar prin citarea referințelor bibliografice ea oferă o fereastră spre aproape toate domeniile chimiei.

AUTORII

Iunie 1976

CUPRINS

INTRODUCERE 21

Partea I

CAPITOLUL 1

UNELE ASPECTE ALE STRUCTURII CHIMICE CU CARACTER GENERAL

1.1. Metode experimentale pentru determinări de structură 29
1.2. Consideraţii teoretice 37
1.2.1. Atomul şi interacţiunile atomice 37
1.2.1.1. Orbitali atomici şi reprezentarea lor 38
1.2.1.2. Învelişul electronic al atomilor 48
1.2.1.3. Tipuri de interacţiuni atomice şi esenţa lor comună 54
1.2.1.3.1. Interacţiuni dintre atomii aceluiaşi element 58
1.2.1.3.2. Interacţiuni dintre atomi ai elementelor diferite 72
1.2.1.4. Electronegativităţi atomice medii 83
1.2.1.4.1. Valenţă, grad de oxidare 86
1.2.1.4.2. Coordinanţă, grad de împachetare 87
1.2.1.4.3. Liganţă, grad de simetrie 89
1.2.2. Caracterul chimic al compuşilor în funcţie de structură 94
1.2.2.1. Tăria legăturilor chimice în funcţie de orbitalii atomici parteneri 94
1.2.2.2. Hibridizarea şi efectul ei asupra legăturilor 97
1.2.2.3. Electronegativitatea, sarcinile parţiale şi caracterul chimic 99
1.2.3. Norul electronic internuclear şi tipurile de legături chimice în funcţie de factorii determinanţi 109
1.2.4. Cîteva aspecte teoretice din literatură privind legătura chimică şi coordinanţa 8. 113

Partea a II-a

CAPITOLUL 2

GEOMETRII DE OCTACOORDINARE 117

2.1. Modelul sferelor incompresibile 119
2.2. Octacoordinanţa cubică. 124
2.2.1. Structuri de tip CsCl şi cubice cu interior centrat 128
2.2.2. Structuri de tip CaF_2 132
2.2.3. Structuri de tip $MoSi_2$. Deformarea tetragonală 134
2.2.4. Octacoordinanţa cubică în structuri complexe 136
2.2.5. Deformarea „tetraedrică" a cubului. Structuri de tip cuşcă 137
2.3. Octacoordinanţa antiprismatică 145
2.3.1. Complecşi antiprismatici izolaţi 148
2.3.2. Lanţuri de antiprisme 152
2.3.3. Straturi de antiprisme 154
2.3.4. Reţele antiprismatice. 155
2.3.5. Aliaje cu coordinare antiprismatică 156

Scanned with OKEN Scanner

2.3.6. Rețele de tip PbFCl cu coordinare antiprismatică+1 159
2.3.7. Cuști antiprismatice 160
2.3.8. Inele octaatomice antiprismatice 162
2.4. Octacoordinanța prismatic-trigonală+2 164
2.5. Octacoordinanța dodecaedrică 169
2.5.1. Unele relații geometrice în dodecaedrul trigonal echilateral 173
2.5.2. Complecși chelatici mononucleari dodecaedrici 181
2.5.2.1. Tetrakis-chelați dodecaedrici cu inele triatomice 182
2.5.2.2. Tetrakis-chelați dodecaedrici cu inele tetraatomice 183
2.5.2.3. Tetrakis-chelați dodecaedrici cu inele pentaatomice 187
2.5.2.4. Tetrakis-chelați dodecaedrici cu inele hexaatomice 188
2.5.2.5. Chelatizarea dodecaedrică cu liganzi polidentați. 188
2.5.3. Complecși dodecaedrici înlănțuiți 192
2.5.3.1. Oligomeri dodecaedrici 193
2.5.3.2. Lanțuri dodecaedrice 194
2.5.3.3. Straturi dodecaedrice 195
2.5.4. Rețele dodecaedrice tridimensionale 195
2.5.4.1. Rețele de tip tetrafosfură de tritoriu 196
2.5.4.2. Rețele de tip zircon 205
2.5.4.3. Tipuri de rețele formate prin distorsionarea zirconului 208
2.5.4.3.1. Rețele de tip scheelit 208
2.5.4.3.2. Rețele de tip huttonită 211
2.5.4.3.3. Alte rețele înrudite 211
2.5.4.4. Principiul de construcție al rețelei granaților 212
2.5.4.5. Compuși cu rețele de tip granat 227
2.5.4.6. Alte rețele cu coordinație dodecaedrică 232
2.5.5. Cuști dodecaedrice 234
2.6. Octacoordinanța bipiramidal-hexagonală 235
2.6.1. Complecși chelatici mononucleari hexagonal-bipiramidali 237
2.6.1.1. Complecși chelatici cu inele triatomice 237
2.6.1.2. Complecși chelatici cu inele tetraatomice 237
2.6.1.3. Complecși chelatici cu inele pentaatomice 247
2.6.1.4. Complecși chelatici cu inele hexaatomice 248
2.6.2. Complecși chelatici polinucleari hexagonal-bipiramidali. 251
2.6.2.1. Lanțuri polimere 251
2.6.2.2. Straturi polimere 251
2.6.3. Rețele tridimensionale cu coordinare hexagonal-bipiramidală 252
2.6.3.1. Compuși 252
2.6.3.2. Aliaje 253
2.6.4. Rețele de tip piroclor 254
2.6.5. Alte structuri ce conțin coordinare hexagonal-bipiramidală. 259
2.7. „Anti"-bipiramida hexagonală ca poliedru de octacoordinare 260
2.8. Prisma rombică și antiprisma rombică ca poliedri de octacoordinare . . . 262
2.9. Structuri octacoordinate cu alte geometrii de coordinare 265

CAPITOLUL **3**

STRUCTURI CU COORDINANȚĂ VARIABILĂ 267

3.1. Rețele ce conțin atomi la coordinanțe diferite 270
3.2. Modificarea coordinanței în funcție de condiții 273
3.3. Coordinanțe diferite ce se pot raporta la aceiași poliedri de coordinație (înrudiri coordinative) 275
3.4. Modificarea coordinanței ca o consecință a izomorfismului 278
3.5. „Forțarea" coordinanței 8 la atomii elementelor care au în mod obișnuit alte numere de coordinație 280
3.6. Schimbarea coordinanței într-un solid datorită neordonării, stării sticloase . . 281
3.7. Variația coordinanței datorată nerigidității unor elemente de structură din rețeaua cristalină 282
3.8. Diferențieri coordinative datorate izomeriei liganzilor 283
3.9. Deosebiri coordinative datorate înlănțuirii, respectiv chelatizării diferite. . 283

Scanned with OKEN Scanner

Partea a III-a

CAPITOLUL 4

OCTACOORDINANȚA ELEMENTELOR

4.1. Grupa I A 285
4.1.1. Hidrogenul 285
4.1.2. Litiul 289
4.1.3. Sodiul 291
4.1.4. Potasiul 297
4.1.5. Rubidiul 301
4.1.6. Cesiul 303
4.1.7. Franciul 305
4.2. Grupa II A 305
4.2.1. Beriliul 305
4.2.2. Magneziul 307
4.2.3. Calciul 308
4.2.4. Stronțiul 319
4.2.5. Bariul 323
4.2.6. Radiul 326
4.3. Grupa III B 327
4.3.1. Scandiul 327
4.3.2. Itriul 328
4.3.3. Lantanul 336
4.3.4. Lantanidele 343
4.3.5. Ceriul 349
4.3.5.1. Octacoordinanța ceriului(III) 349
4.3.5.2. Octacoordinanța ceriului(IV) 353
4.3.6. Praseodimul 355
4.3.7. Neodimul 359
4.3.8. Prometiul 366
4.3.9. Samariul 366
4.3.10. Europiul 371
4.3.11. Gadoliniul 379
4.3.12. Terbiul 384
4.3.13. Disprosiul 387
4.3.14. Holmiul 391
4.3.15. Erbiul 396
4.3.16. Tuliul 400
4.3.17. Iterbiul 402
4.3.18. Lutețiul 406
4.3.19. Actiniul. 409
4.3.20. Actinidele 409
4.3.21. Toriul 410
4.3.22. Protactiniul 429
4.3.23. Uraniul 431
4.3.23.1. Octacoordinanța uraniului(IV) 432
4.3.23.2. Octacoordinanța uraniului(V) 443
4.3.23.3. Octacoordinanța uraniului(VI) 444
4.3.23.4. Octacoordinanța uraniului în compușii uranilici 445
4.3.23.5. Uraniul la grade de oxidare superioare lui (VI) 469
4.3.24. Neptuniul 470
4.3.24.1. Octacoordinanța neptuniului(III) 470
4.3.24.2. Octacoordinanța neptuniului(IV) 470
4.3.24.3. Octacoordinanța neptuniului(V) 471
4.3.24.4. Octacoordinanța neptuniului(VI) 471
4.3.25. Plutoniul 472
4.3.25.1. Octacoordinanța plutoniului(III) 472
4.3.25.2. Octacoordinanța plutoniului(IV) 472
4.3.25.3. Octacoordinanța plutoniului în compuși plutonilici 473

Scanned with OKEN Scanner

4.3.26. Americiul 474
4.3.27. Curiul 475
4.3.28. Berkeliul 476
4.3.29. Californiul 476
4.3.30. Einsteiniul 477
4.4. Grupa IV B 477
4.4.1. Titanul 480
4.4.2. Zirconiul 492
4.4.3. Hafniul 495
4.5. Grupa V B 495
4.5.1. Vanadiul 497
4.5.2. Niobiul 502
4.5.3. Tantalul 505
4.6. Grupa VI B 505
4.6.1. Cromul 508
4.6.2. Molibdenul 509
4.6.2.1. Octacoordinanţa molibdenului(II—III) 512
4.6.2.2. Octacoordinanţa molibdenului(IV) 516
4.6.2.3. Octacoordinanţa molibdenului(V) 517
4.6.2.4. Octacoordinanţa molibdenului(VI) 518
4.6.3. Wolframul 519
4.6.3.1. Octacoordinanţa wolframului(II) 521
4.6.3.2. Octacoordinanţa wolframului(IV) 522
4.6.3.3. Octacoordinanţa wolframului(V) 523
4.6.3.4. Octacoordinanţa wolframului(VI) 524
4.7. Grupa VII B 524
4.7.1. Manganul 527
4.7.2. Tehneţiul 528
4.7.3. Reniul 530
4.8. Grupa VIII B_1 530
4.8.1. Fierul 535
4.8.2. Ruteniul 536
4.8.3. Osmiul 537
4.9. Grupa VIII B_2 537
4.9.1. Cobaltul 540
4.9.2. Rodiul 541
4.9.3. Iridiul 542
4.10. Grupa VIII B_3 542
4.10.1. Nichelul 544
4.10.2. Paladiul 545
4.10.3. Platinul. 548
4.11. Grupa I B 548
4.11.1. Cuprul 551
4.11.2. Argintul 552
4.11.3. Aurul. 555
4.12. Grupa II B 555
4.12.1. Zincul 557
4.12.2. Cadmiul 560
4.12.3. Mercurul 561
4.13. Grupa III A 561
4.13.1. Borul 566
4.13.2. Aluminiul 569
4.13.3. Galiul 571
4.13.4. Indiul 572
4.13.5. Taliul 574
4.14. Grupa IV A 574
4.14.1. Carbonul 582
4.14.2. Siliciul 599
4.14.3. Germaniul 599
4.14.4. Staniul 602
4.14.5. Plumbul 605
4.15. Grupa V A 605
4.15.1. Azotul 605

Scanned with OKEN Scanner

4.15.2. Fosforul 619
4.15.3. Arsenul 625
4.15.4. Stibiul 627
4.15.5. Bismutul 629
4.16. Grupa VI A 631
4.16.1. Oxigenul 631
4.16.2. Sulful 635
4.16.3. Selenul 642
4.16.4. Telurul 643
4.16.5. Poloniul 645
4.17 Grupa VII A 645
4.17.1. Fluorul 645
4.17.2. Clorul 655
4.17.3. Bromul 663
4.17.4. Iodul 666
4.17.5. Astatiniul 669
4.18. Grupa VIII A sau O 669
4.18.1. Heliul 669
4.18.2. Xenonul 669

CAPITOLUL 5

OCTACOORDINANȚA UNOR ELEMENTE LA GRADUL DE OXIDARE 0

5.1. Faze intermetalice (aliaje) 673
5.2. Compuși ai unor elemente la gradul de oxidare 0 675

CAPITOLUL 6

„ANIONI" OCTACOORDINAȚI

Partea a IV-a

CAPITOLUL 7

LIGANZI POLIATOMICI ÎN STRUCTURI OCTACOORDINATE LIGANZI ANORGANICI

7.1. Grupa VII A 677
7.1.1. Percloratul 677
7.1.2. Perbromatul. 679
7.1.3. Iodatul 679
7.1.4. Periodatul 680
7.2. Grupa VI A 680
7.2.1. Hidroxilul 680
7.2.2. Apa 684
7.2.3. Sulfitul 697
7.2.4. Sulfatul. 697
7.2.5. Selenatul 699
7.2.6. Teluratul(VI) 700
7.3. Grupa V A 700
7.3.1. Amoniacul 700
7.3.2. Hidrazina 701
7.3.3. Nitrozilul 701
7.3.4. Nitritul (azotitul) 701

Scanned with OKEN Scanner

7.3.5. Nitratul (azotatul) . . . 702
7.3.6. Ortofosfatul . . . 706
7.3.7. Tetrametafosfatul . . . 707
7.3.8. Ortoarseniatul . . . 707
7.3.9. Stibiatul(V) . . . 708
7.4. Grupa IV A . . . 709
7.4.1. Oxidul de carbon . . . 709
7.4.2. Carbonatul . . . 710
7.4.3. Ortosilicatul . . . 712
7.4.4. Ortogermanatul(IV) . . . 714
7.4.5. Ortostanatul(IV) . . . 715
7.4.6. Plumbatul(IV) . . . 716
7.5. Grupa III A . . . 716
7.5.1. Tetrahidroxoboratul . . . 716
7.5.2. „Ortoaluminatul" şi hexahidroxo-aluminatul . . . 717
7.5.3. „Ortogalatul"(III) şi hexahidroxo-galatul(III) . . . 718
7.6. Liganzi cu metale de tranziţie . . . 720
7.6.1. „Ortoferatul"(III) . . . 720
7.6.2. Permanganatul(VII) . . . 722
7.6.3. Pertechnetatul(VII) . . . 722
7.6.4. Perrenatul(VII) . . . 723
7.6.5. Cromatul(V) şi (VI) . . . 723
7.6.6. Molibdatul(VI) . . . 724
7.6.7. Wolframatul(VI) . . . 725
7.6.8. Ortovanadatul(V) . . . 726
7.6.9. Ortoniobatul(V) . . . 727
7.6.10. Ortotantalatul(V) . . . 727
7.6.11. Ortotitanatul(IV) . . . 728
7.6.12. Zirconatul(IV) . . . 729
7.6.13. Hafniatul(IV) . . . 729
7.6.14. Lantanidele şi actinidele incluse în liganzi ce asigură coordinanţa 8 în reţele . . . 730
7.7. Liganzi poliatomici cu hidrogen, halogen şi alţii în structuri octacoordinate . . . 731
7.7.1. Tetrahidr(ur)oboratul (boranatul) . . . 731
7.7.2. Halogeno-complecşi . . . 732
7.7.2.1. Fluoro-complecşi . . . 732
7.7.2.2. Cloro-complecşi . . . 734
7.7.3. Liganzi poliatomici cu sulf şi selen . . . 735

CAPITOLUL 8

LIGANZI ORGANICI ÎN STRUCTURI OCTACOORDINATE

8.1. Hidrocarburi şi anioni derivaţi . . . 736
8.2. Derivaţi halogenaţi . . . 739
8.3. Combinaţii hidroxilice şi eteri . . . 739
8.3.1. Alcooli . . . 739
8.3.2. Fenoli . . . 741
8.3.3. Eteri . . . 744
8.3.4. Eteri ciclici . . . 744
8.4. Liganzi organici cu sulf . . . 746
8.4.1. Tioli şi tioeteri . . . 746
8.4.2. Liganzi oxigenaţi ai sulfului . . . 748
8.4.2.1. Sulfoxizi . . . 748
8.5. Liganzi organici cu azot . . . 750
8.5.1. Amine . . . 750
8.5.2. Liganzi oxigenaţi ai azotului . . . 752
8.6. Liganzi organici ai fosforului . . . 753
8.6.1. Fosfine . . . 753

Scanned with OKEN Scanner

8.6.2. Liganzi oxigenaţi ai fosforului 754
8.6.2.1. Fosfinoxizi 754
8.6.2.2. Esteri ai acidului ortofosforic 755
8.7. Liganzi organici ai arsenului 758
8.8. Combinaţii carbonilice 759
8.8.1. Aldehide şi cetone 759
8.8.2. Combinaţii β-dicarbonilice 761
8.8.2.1. Pentan-diona-2,4 (acetil-acetona) 762
8.8.2.2. Fluoro-acetil-acetone 767
8.8.2.3. Alte β-dicetone alchilice 768
8.8.2.4. β-Dicetone aralchilice 770
8.8.2.5. Alte β-dicetone aromatice 772
8.8.2.6. β-Dicetone heterociclice 773
8.8.3. Tropolonele ca liganzi 775
8.8.4. Alte combinaţii carbonilice 778
8.9. Bazele Schiff 780
8.10. Acizi organici 783
8.10.1. Acizi monocarboxilici 784
8.10.1.1. Acidul formic 784
8.10.1.2. Acidul acetic 785
8.10.1.3. Acidul propionic 787
8.10.1.4. Alţi acizi monocarboxilici superiori 787
8.10.2. Acizi dicarboxilici 789
8.10.2.1. Acidul oxalic 789
8.10.2.2. Acidul malonic 793
8.10.2.3. Alţi acizi dicarboxilici 793
8.10.3. Halogeno-acizi 795
8.10.4. Hidroxi-acizi 797
8.10.4.1. Acidul glicolic 798
8.10.4.2. Acidul lactic 799
8.10.4.3. Alţi acizi-alcooli 800
8.10.5. Hidroxi-acizi di- şi policarboxilici 800
8.10.6. Acizi fenolici 803
8.10.7. Acizi organici ce conţin sulf în moleculă 805
8.10.8. Amino-acizi 807
8.10.8.1. Amino-acizi alifatici 807
8.10.8.2. Amino-acizi aromatici 814
8.11. Derivaţi funcţionali ai acizilor carboxilici 815
8.11.1. Esteri 815
8.11.2. Amide 816
8.12. Amide şi alţi derivaţi funcţionali ai acidului carbonic 820
8.12.1. Ureea 821
8.12.2. Tioureea 822
8.12.3. Acidul etil-xantogenic 822
8.12.4. Acidul dietil-ditiocarbamic 823
8.13. Nitrili 824
8.13.1. Acidul cianhidric 824
8.13.2. Acetonitrilul 828
8.14. Alţi liganzi organici ce conţin azot ca atom donor 829
8.14.1. Acidul tiocianic 830
8.14.2. Acidul selenocianic 832
8.15. Heterocicli 832
8.15.1. Liganzi cu inele furanice 832
8.15.2. Liganzi cu inele piranice 833
8.15.3. Liganzi heterociclici ce conţin azot 834
8.15.3.1. Inele pentaatomice 834
8.15.3.2. Inele hexaatomice 835

Scanned with OKEN Scanner

8.15.3.2.1. Piridina şi derivaţii săi 836
8.15.3.2.2. Chinolina şi derivaţii săi 839
8.15.3.2.3. 8-Hidroxi-chinolina (oxina) 840
8.15.3.2.4. Derivaţi ai oxinei 841
8.15.3.2.5. 8-Mercapto-chinolina (tioxina) şi derivaţii săi 842
8.15.3.2.6. α,α'-Dipiridilul şi derivaţii săi 843
8.15.3.2.7. 1,10-Fenantrolina şi derivaţii săi 845
8.15.3.2.8. 1,8-Naftiridina 847
8.15.4. Ftalocianina 848

IMPORTANŢA PRACTICĂ A COMPLECŞILOR CU COORDINANŢA 8 849

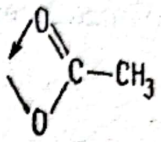
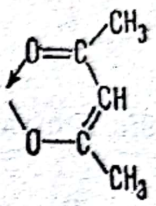
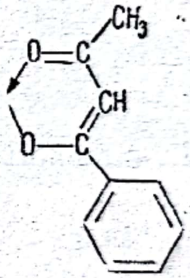
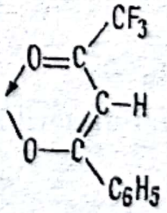
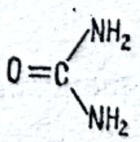
BIBLIOGRAFIE 852

MODERN STRUCTURAL CHEMISTRY. THE CHEMISTRY OF EIGHT—COORDINANCE (Abstract) 917

INDEX ALFABETIC 919

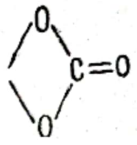
Scanned with OKEN Scanner

LISTA ALFABETICĂ A UNOR LIGANZI

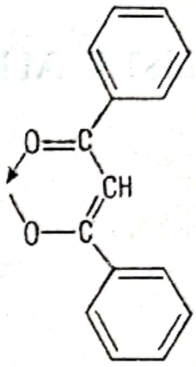
acetat	Ac., [$CH_3—COO$]	
acetilacetonat	[acac]	
benzoilacetonat	[bac]	
benzoiltrifluoracetonat	[btfac]	
carbamidă, uree	$O=C(NH_2)_2$	

Scanned with OKEN Scanner

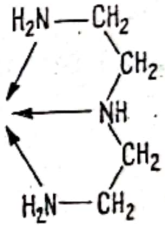
carbonat [CO_3]



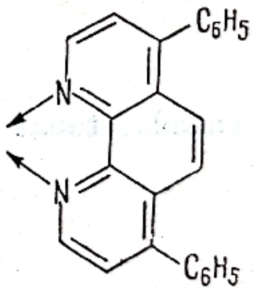
dibenzoilmetanat [dbm]



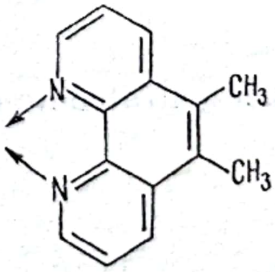
dietilentriamină [dien]



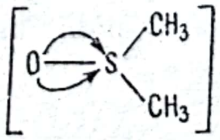
4,7-difenilortofenantrolină [dphophen]



5,6-dimetilortofenantrolină [dmophen]

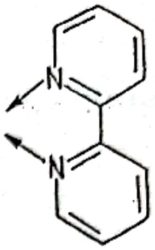


dimetilsulfoxid [$OS(CH_3)_2$]

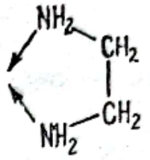


Scanned with OKEN Scanner

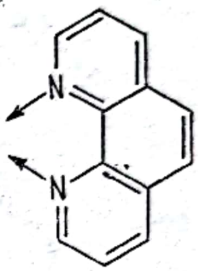
α,α′-dipiridil (α,α′-bipiridil) [dipy]



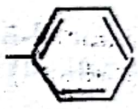
etilendiamină [en]



1,10-fenantrolină [ophen]



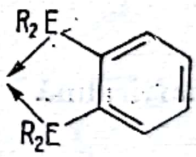
fenil C_6H_5



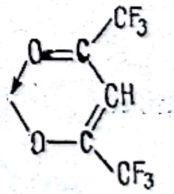
o-fenilen-bis(dimetil-arsină) [diars], R = CH_3, E = As

o-fenilen-bis(dietil-arsină) [dietars] R = CH_3CH_2, E = As

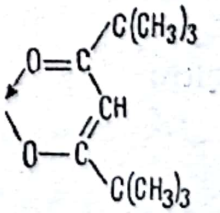
o-fenilen-bis(dimetil-fosfină) [diphos] R = CH_3, E = P



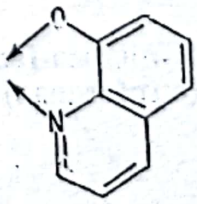
hexafluoracetilacetonat (hexafluorpentandionat) [hfacac]



hexametilacetilacetonat (dipivaloilmetanat) [hmacac]

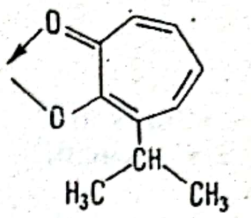


8-hidroxichinolinat [oxin], [oxinat]

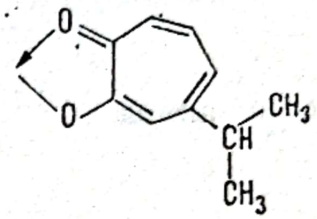


in 13304

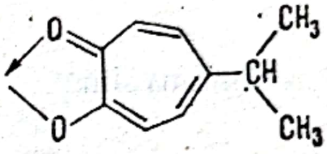
α-izopropil-tropolonat [α-iT]



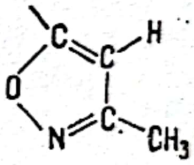
β- „ „ [β-iT]



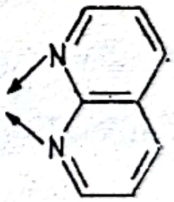
γ- „ „ [γ-iT]



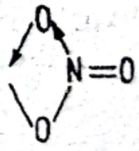
3-metil-5-izoxazolil (radical) [R]



naftiridină [Nftd]

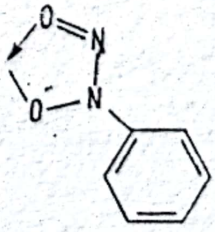


nitrat [NO_3]

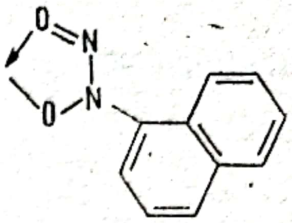


nitro [O_2N]

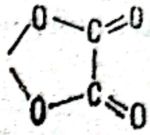
N-nitrozo-fenil-hidroxilaminat (cupferonat) [cupferon]



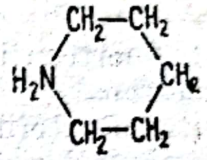
N-nitrozo-α-naftil-hidroxil-aminat (neo-cupferonat) [neocupferon]



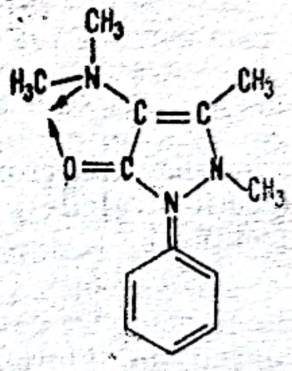
oxalat [C_2O_4]



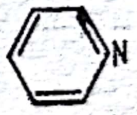
piperidiniu [pip]



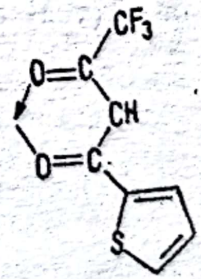
piramidon [pyram]



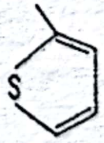
piridină [py]



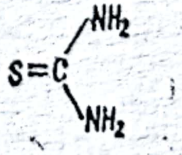
2-tenoil-trifluoracetonat (1,1,1-trifluoro-4-[2-tienil]-butandionat-2,4) [Ttfac]



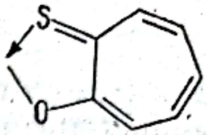
tienil (2-tiofenil) [ti]



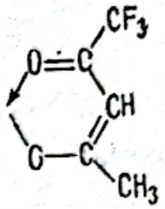
tiocarbamidă, tiouree $S{=}C(NH_2)_2$, [tu]



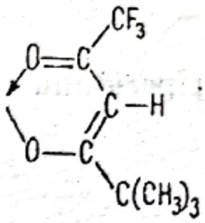
tio-tropolonat [tio-T]



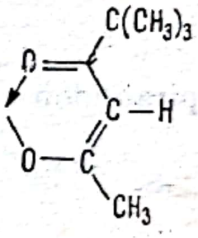
trifluoracetilacetonat (trifluorpentandionat) [tfacac]



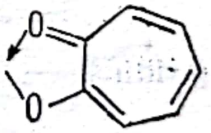
trifluortrimetil-acetil-acetonat (trifluoracetilpivaloil-metanat) [tftmacac]



trimetilacetilacetonat (acetil-pivaloil-metanat) [tmacac]



tropolonat [T]



uree (vezi carbamidă)

Scanned with OKEN Scanner

INTRODUCERE

Expansiunea fără precedent a ştiinţei şi a tehnologiei are ca rezultat dezvoltarea explozivă a cunoştinţelor noastre, făcînd tot mai dificilă informarea privitoare la ceea ce se cunoaşte la un moment dat. Informarea directă şi completă la zi este posibilă numai într-un domeniu foarte restrîns al unei specialităţi. Domeniile conexe sau din alte ramuri de activitate se fac cunoscute indirect, prin intermediul selecţionării mai mult sau mai puţin arbitrare, mai mult sau mai puţin complet, mai devreme sau mai tîrziu, după caracterul mai mult sau mai puţin senzaţional al noutăţilor. Vertiginoasa dezvoltare a chimiei în general şi a chimiei coordinative îndeosebi aduce cu sine o avalanşă de noi cunoştinţe, care se cer sistematizate, clasificate şi prezentate succint cu tot ceea ce au esenţial în ele. Sarcina aceasta, deosebit de dificilă, este asumată întotdeauna cu riscul de a se găsi lacune sau simplificări arbitrare.

Chimia coordinativă, ca ramură interdisciplinară, care reuneşte chimia anorganică atît cu chimia organică sau cu mineralogia, cît şi cu biochimia sau cu metalurgia, este chimia modernă, a zilelor noastre, a cărei dinamică de dezvoltare este impresionantă. Caracterul general al chimiei coordinative a fost subliniat la a XIII-a Conferinţă internaţională de chimie coordinativă (IQCC) de la Cracovia – Zakopane, unde s-a spus: „Chimia coordinativă coordinează numeroase ramuri ale ştiinţei, ca matematica, fizica, chimia fizică, chimia descriptivă", de unde rezultă deosebita ei importanţă.

Chimia clasică a avut drept scop cunoaşterea legilor de combinare a substanţelor, stoechiometria, care lămurea compoziţia chimică, folosind *valenţa* ca factor cauzal. Valenţa ca număr natural a definit capacitatea de combinare a atomilor. Mai tîrziu ea a primit şi sensul de natură a legăturilor dintre atomi: covalenţă dacă era dată ca număr natural şi electrovalenţă dacă era dată ca număr algebric, $\pm n$, numărul sau gradul de oxidare.

Chimia modernă are menirea de a răspunde la probleme privitoare la comportarea şi la reactivitatea substanţelor. Ea trebuie să poată *explica* şi *prevedea* însuşirile substanţelor şi modalitatea lor de a reacţiona în funcţie de condiţiile de reacţie, cu scopul de a se obţine materiale convenabile din punct de vedere practic şi, în ultimă instanţă, tehnologic. Chimia modernă îşi propune deci să adîncească cunoştinţele în domeniul *constituţiei* substanţelor cunoscute şi să lărgească domeniul acestora prin obţinerea de noi substanţe în condiţii deosebite, ceea ce e posibil dacă se cunoaşte *reactivitatea* în sistemele date.

Constituţia şi schimbarea ei, reactivitatea, sînt determinate la nivel atomic de interacţiunea existentă sau modificabilă între nucleele atomice

Scanned with OKEN Scanner

și norul electronic periferic al atomilor vecini. Vecinii cei mai apropiați ai unui atom se definesc prin *coordinanța* atomului respectiv. Rolul pe care l-a avut valența în chimia clasică îl are coordinanța în chimia modernă.

Coordinanța, ca și valența are și ea două semnificații : una calitativă, privitoare la *natura* atomilor vecini, și alta cantitativă, care precizează *numărul* atomilor vecini ai atomului de referință. Constituția unei substanțe o cunoaștem dacă știm despre fiecare atom cum este coordinat în substanța dată, inclusiv *geometria de coordinare*, adică forma geometrică realizată în jurul atomului dat de vecinii săi direcți sau, mai exact, de nucleele acestora. Constituția substanței se modifică dacă se schimbă cel puțin unul din factorii următori : geometria de coordinare, natura sau numărul vecinilor. Modificarea coordinanței înseamnă atît schimbarea stării de agregare sau reacție chimică, cît și schimbarea polimorfă.

Posibilitatea coordinării reciproce a atomilor este dată de faptul că sarcina pozitivă este concentrată punctiform în nucleele atomice, pe cînd sarcina negativă a norului electronic din jurul nucleelor este difuză, dispersată în volumul relativ mare al atomului respectiv. Din cauza caracterului difuz al norului electronic, periferia atomilor nu este perfect ecranată (acoperită, neutralizată) astfel că acțiunea cîmpului nuclear pozitiv se exercită asupra norului electronic periferic al atomilor vecini.

După felul în care se realizează interacțiunea dintre nucleele atomilor și norul electronic al atomilor coordinați se disting cele 4 tipuri-limită de legături atomice pe baza următoarelor trei criterii :

1) *după densitatea norului electronic interatomic* :

— *covalența* : corespunde unui nor internuclear biatomic pe un orbital cu doi electroni, realizînd o densitate maximă și rezultînd în urma unei slabe ecranări ;

— *forțele van der Waals* : corespund unui nor internuclear (bi- sau poliatomic) neglijabil față de covalență și se stabilesc între atomi relativ bine ecranați ;

2) *după extinderea norului electronic interatomic* :

— *covalența* : cînd norul este localizat între două nuclee, rezultînd coordinanțe mici ;

— *legătura metalică* : cînd norul este dispersat pe un număr foarte mare de nuclee, dacă este delocalizat, mobil ; legătura este caracterizată prin coordinanțe mari ;

3) *după concentrarea norului electronic interatomic asupra unora dintre atomii legați* :

— *covalența* : rezultă în urma unei concentrări în egală (sau aproape egală) măsură asupra celor doi atomi fără sarcină electrică (sau cu sarcină neglijabilă), fiind o legătură „dirijată în spațiu“ ;

— *electrovalența* sau *relația ionică* : rezultă în urma concentrării norului asupra unora dintre atomi, care devin încărcați negativ, iar partenerii devin pozitivi, formîndu-se *ioni* cu sarcini elementare apropiate de unitate. Ionii au coordinanță mare, de aceea se consideră că legăturile ionice sînt „nedirijate în spațiu“ și de aceea se numesc „relații ionice“.

Al treilea criteriu de considerare a norului electronic interatomic este aplicabil pentru atomii care se ecranează în mod diferit de către electronii proprii : atomii aceluiași element sînt ecranați identic, pe cînd atomii elementelor diferite se ecranează diferit.

Scanned with OKEN Scanner

Electronegativitatea relativă este măsura în care se concretizează lipsa de ecranare; cu cît un atom este dezecranat mai puternic, cu atît este mai electronegativ. Trebuie subliniat faptul că ecranarea și dezecranarea atomilor diferiți se opresc la o valoare a sarcinii electrice între 0 și ± 1, rezultînd astfel o ecranare egală prin asumarea unei sarcini parțiale $\delta \pm$, de pildă pentru H în $H_2\delta = 0$, dar în HF $\delta_H = 0{,}6+$, iar $\delta_F = 0{,}6-$, ceea ce înseamnă că atomul de hidrogen dezecranat în proporție de 60% este la fel de electronegativ ca fluorul supraecranat în aceeași proporție.

Atomii își pot asuma sarcini elementare întregi numai în stare gazoasă, cînd sînt îndepărtați de norul electronic al vecinilor; energia cheltuită reprezintă mărimea electronegativității absolute. Se constată astfel că atît formarea cationului $Ca^{2\oplus}$, cît și cea a anionului $O^{2\ominus}$ *necesită* energie pentru a se forma în stare gazoasă. Reprezentarea noastră pentru oxidul de calciu prin astfel de ioni este grosier eronată, întrucît supraecranarea și dezecranarea sînt prea mult exagerate, deoarece în solid se produce o dezecranare de numai 80%, rezultînd deci $Ca^{0,8+}O^{0,8-}$ în loc de $Ca^{2\oplus}O^{2\ominus}$. Reacția *exotermă* de formare a oxidului de calciu atestă că ecranarea egală a celor doi atomi se atinge la valoarea lui δ nu mai mare de $0{,}8\pm$.

Din astfel de considerații rezultă clar că în chimia modernă trebuie să ținem seama că în compușii chimici particulele atomice trebuie să le considerăm *atît atomi cît și ioni*, dar în același timp *nici atomi* și *nici ioni* în sensul clasic. În sens modern putem vorbi, de pildă, de sodiu ca un atom cu caracter mai mult ionic, dar ionul de calciu este în schimb mai mult atomic, ca majoritatea metalelor.

Pe lîngă acest aspect al naturii legăturii chimice în substanțe, *coordinanța* este de cea mai mare importanță. Astfel, dacă „molecula" HF conține atît H, cît și F monocoordinați, de unde rezultă starea gazoasă pentru acest compus, oxidul de calciu solid conține „atomii-ioni" de Ca și O hexacoordinați octaedric, într-o rețea asemănătoare cu rețeaua clorurii de sodiu. Coordinanța mare, 6, face ca oxidul de calciu să fie un solid (refractar). Acest exemplu ilustrează doar un simplu aspect în care coordinanța dă seama de comportările substanțelor.

În acest context s-ar părea că subiectul prezentei lucrări, coordinanța 8 în chimie, ar fi arbitrar. S-ar putea reproșa în egală măsură că subiectul ei este prea îngust sau prea larg: prea îngust pentru că atomii pot manifesta coordinanțe între 1 și 12 sau chiar mai mari (în aliaje); prea larg pentru că s-au stabilit structuri octacoordinate la aproximativ 100 de elemente din cele 105 cunoscute, care formează compuși coordinativi de cele mai diferite tipuri și care acoperă domenii foarte largi din mineralogie, metalurgie, chimia anorganică, chimia organică sau biochimie.

Pe de altă parte, coordinanța 8 este în același timp prea mică dacă ne referim la aliaje sau prea mare dacă luăm în considerare compușii „covalenți" care generează „molecule". Dacă luăm în considerare și relativitatea coordinanței, caracterul ei convențional, atunci se pune pe bună dreptate întrebarea firească despre rațiunea unei asemenea alegeri. Relativitatea coordinanței este evidentă dacă luăm un simplu exemplu, rețeaua de tip NaCl. Se afirmă în mod obișnuit că rețeaua este alcătuită din ioni de sodiu și de clor, ambii coordinați octaedric, și că ea se datorește atrac-

Scanned with OKEN Scanner

ției electrostatice dintre ionii de sens contrar. Dar, ca vecini „direcți", clorul are, pe lîngă cei 6 ioni de sodiu, și 12 alți anioni de clor, dispuși cubo-octaedric. Dacă s-ar considera consecvent și respingerea electrostatică dintre aceștia, rețeaua nu ar putea lua naștere, respectiv nu ar putea manifesta soliditatea pe care o are. Acest fapt constituie încă o dovadă a insuficienței și inexactității în interpretarea teoriei atracției electrostatice.

În realitate, între „anionii" de clor se stabilește un nor comun (ca și între „ionii" de semn contrar), nor relativ slab, de ordinul de mărime al forțelor van der Waals, care obișnuit se neglijează. Dar, ținînd seama că fiecare atom-ion de clor este în „contact" cu 6Na+12Cl vecini, deci acest nor slab se stabilește la 18 vecini, se înțelege că prin aceasta tăria legăturilor în rețea este accentuată în mod deosebit. Prin urmare, clorul se consideră convențional a avea coordinanța 6, dar în realitate acesta are 18 vecini. Relativitatea coordinanței este deci evidentă prin faptul că ea este *6 față de sodiu*, dar este *18 în total*. Dacă privim astfel rețelele ionice, înțelegem ușor de ce în aliaje coordinanța este de multe ori mai mare decît 12, coordinanța aranjamentului corespunzătoare structurii compacte de sfere de aceeași mărime.

Rațiunea de a alege coordinanța 8 pentru tratate cu caracter monografic se bazează pe două argumente:

1) este mai puțin cunoscută decît coordinanțele mai mici;

2) este coordinanța obișnuită pentru mai mult de o treime din elemente.

În ceea ce privește primul argument, este firesc să se cunoască mai de aproape și mai bine coordinanțele tetraedrică și octaedrică, deoarece ele au fost enunțate cu mult *înainte* de a se stabili prin mijloace experimentale realitatea lor, deci înainte de existența metodelor de determinare a structurii, pe de o parte, și, pe de altă parte, formele geometrice de coordinare au fost în atenția geometriei curente, ele fiind doi din cei cinci poliedri regulați inscriptibili într-o sferă. Cunoașterea acestor forme geometrice de coordinare a putut asigura un progres rapid atît în chimia organică, cît și în chimia complecșilor, ca și în stereochimie în general. Coordinanțele care depășeau cifra 6 s-au recunoscut numai *după* elaborarea tehnicii experimentale pentru investigații structurale, difracția razelor Röntgen în cristale. Formele geometrice ale acestor numere de coordinație, mai puțin regulate, au format obiectul preocupării mineralogilor și a complexiștilor de specialitate. Dacă ținem seama că metodele de difracție au o vechime de circa 50 de ani, constatăm că preocuparea pentru cunoașterea sistematică în acest domeniu nu are o vechime mai mare de 50 de ani.

Dacă mai considerăm și faptul că formele geometrice nu sînt larg cunoscute, nefăcînd parte din domeniul matematicii (geometria curentă nu se ocupă de ele), înțelegem de ce chimia coordinanțelor mari a înregistrat un progres mai lent, iar cunoștințele au fost asimilate numai de specialiști.

În ceea ce privește al doilea argument pentru alegerea coordinanței 8 dintre coordinanțele mari, este remarcabil faptul că peste o treime din elemente au de obicei această coordinanță, așa cum elementele perioadei 2 și 3 au N.C. = 4 sau ale perioadei 3, N.C. = 6. Totodată, geometria coordinanței 8 permite prezentarea poliedrilor de octacoordinație, de la

Scanned with OKEN Scanner

care se pot deriva ușor și poliedrii de coordinanță 7 sau 9 sau chiar 10 și 11. Aceasta cu atît mai mult, cu cît în acest domeniu este interesată și chimia fizică prin teoria mecanismelor de reacție.

Cunoașterea formei geometrice a intermediarului de reacție face posibilă evaluarea *energiei de activare* în procesul respectiv. Dacă procesul elementar este monomolecular, coordinanța scade cu 1, iar dacă e bimolecular crește cu 1. Corelațiile dintre poliedrii de coordinație permit aprecierea formelor geometrice aferente, care la coordinanțe mari sînt lacunar cunoscute.

Scopul urmărit în această lucrare are un dublu caracter, și anume să introducă pe cititor în aspectul stereochimic al coordinanțelor mari, asumîndu-și prin aceasta un rol *formativ*, prin care familiarizarea cu probleme de coordinație să depășească cercul îngust al specialiștilor, și în același timp să fie utilă tuturor, inclusiv specialiștilor, prin materialul adunat și sistematizat, avînd astfel un rol *informativ* asupra dezvoltării recente din acest domeniu.

Din aceste considerente, lucrarea este întocmită într-un limbaj accesibil, fără detalii descriptive privitoare la modul de lucru sau la rezultatele numerice, care sînt deosebit de importante; acestea pot fi găsite cu ușurință în literatura citată.

Prezentarea de față, prin urmare are ca scop familiarizarea unui cerc cît mai larg de cititori cu acest nou domeniu al chimiei coordinative, de unde rezultă importanța practică și extensiunea actuală a sa în chimia structurală.

SURSE DE INFORMAȚIE DISPONIBILE, STADIUL ACTUAL ÎN CHIMIA COORDINANȚEI 8 ȘI STRUCTURA LUCRĂRII DE FAȚĂ *

Aptitudinea elementelor de a adopta coordinanța 8 pentru atomii lor se manifestă în cele mai variate condiții respectiv în cele mai felurite combinații chimice. De aceea a fost necesar să se consulte un domeniu larg al științei. Coordinanța 8 se întîlnește atît în unele minerale, cît și în aliaje de un anumit tip, atît în complecșii anorganici cît și în cei organici sau în sisteme biologice.

Izvoarele de informație de care dispunem azi sînt numeroase. Cele mai importante sînt trecute în revistă în cele ce urmează:

1) Sursele de informare cu caracter introductiv ni le oferă *manualele, tratatele universitare* recente care menționează alături de alte coordinanțe

* Literatura citată sub acest titlu are menirea doar să exemplifice diversele aspecte tratate privitoare la informare, fără pretenția de a fi nici măcar pe de parte completă. Lucrările privind coordinanța 8 citate aici sînt foarte cuprinzătoare, de ansamblu, avînd un mare număr de referințe bibliografice. Problema unei documentații complete și rapide într-un domeniu dat devine atît de complicată încît la ora actuală se insistă asupra posibilităților de automatizare în informatica chimică. Un exemplu este semnificativ: prestigioasa revistă germană *Angewandte Chemie* și-a consacrat în întregime caietul 15 din volumul *82* (1970), articolelor — în număr de 9 — privitoare la documentarea chimică și propunerii de automatizare a acesteia [1026, 1027, 1660, 1804, 2001, 2181, 2192, 2637, 3143].

Scanned with OKEN Scanner

atît coordinanța 8, frecventă printre numerele de coordinație mari, cît și geometriile poliedrilor de coordinație [178, 205, 701, 3157].

2) Lucrări de ansamblu cu caracter exhaustiv, care sintetizează realizările în domeniul chimiei pe etape le constituie marile tratate ca „Gmelin", „Pascal" sau „Beilstein", care clasifică materialul disponibil pe elemente sau pe compuși.

3) Într-un anumit domeniu mai mult sau mai puțin îngust, se elaborează *lucrări cu caracter monografic*, care apar fie sub forma unor cărți, fie ca articole de sinteză, în revistele de specialitate.

4) Descrierea detaliată a cunoștințelor se află în *lucrările originale* care apar într-un număr din ce în ce mai mare de *reviste de specialitate*, consultarea cărora fac pe specialist să fie la curent cu realizările din domeniul respectiv. Ea constituie una din căile directe de informare completă asupra unui subiect anumit.

5) Întrucît cu timpul a devenit imposibilă consultarea directă a literaturii originale în întregime — în primul rînd din lipsă de timp și din indisponibilitatea tuturor revistelor de specialitate — s-a impus necesitatea unor *reviste de referate*, care prezintă pe domenii, lucrările în rezumat („Chemical Abstracts", „Referativnîi Jurnal", „Chemisches Zentralblatt" sau „Bulletin Signaletique" ...).

6) *Congresele, conferințele sau simpozioanele* oferă o a doua cale directă de transmitere a cunoștințelor care privesc fie sinteze de ansamblu într-un domeniu, fie lucrări originale. Rapiditatea obținerii de noi informații caracterizează lucrările unor astfel de întruniri.

7) *Convorbirile personale* constituie a treia cale directă de informare prilejuită de întîlnirile cu caracter științific de anvergură, sau în decursul unor vizite sau schimburi de experiență.

În sfîrșit, căile de informație în masă, cum ar fi presa, radioul, cinematograful sau televiziunea, pot aduce noutăți științifice cu caracter mai mult senzațional, rezumate la extrem și aproximate, mai ales cu ocazia unor distincții deosebite cum ar fi premiul Nobel. Aceste căi nu constituie acum, în mod obișnuit, o sursă de informații științifice.

Sursele de informare oferă materialul documentar în cele mai variate forme, iar *conținutul informațional* este specific după natura sursei.

Astfel, de pildă, manualele universitare prezintă aproximativ proporționat volumul de cunoștințe din fiecare domeniu al chimiei. Coordinanța 8 a primit un loc care se extinde pe viitor pe măsură ce se vor cunoaște structuri octacoordinate mai multe și de importanță tot mai uzuală.

Generalizările care se fac pe baza materialului existent pot avea cele mai diferite criterii de tratare în lucrările monografice. Cîteva din criteriile ce servesc ca subiect în monografii sînt următoarele:

1) Criteriul clasic al marilor tratate, pe elemente, este ales în multe lucrări. Astfel, în lucrările ce privesc chimia coordinativă a unor elemente ca litiul [815], bariul [1884], scandiul [2327], toriul [589, 2058], uraniul [556, 585, 587, 914, 1046, 2429, 3287], molibdenul [2301], reniul [944], osmiul [1187] sau borul [727]. Tratarea poate privi și o grupă de elemente [1223] sau serii cum sînt complecșii lantanidelor [1271, 1272, 1273, 1274, 1415, 2042] sau actinidelor [161, 673, 865, 992, 1035, 1036] sau chiar ai gazelor inerte.

Scanned with OKEN Scanner

2) Criteriul tratării după natura liganzilor este cel utilizat în „Beilstein" pentru clasele de substanţe organice. Lucrări tratînd complecşii după această manieră sînt [424, 2125, 2424, 2599, 3323]. În aceeaşi manieră se tratează unii complecşi ai anionului nitrat [26], ai perfluoro-acizilor organici [2614] sau ai anionilor complecşi cu protonul ca generator [3037]. Complecşii azotului molecular sînt de asemenea reuniţi într-o monografie [51].

3) Tratarea compuşilor coordinativi după criteriul metodelor de sinteză este specifică profilului unor prelucrări cu caracter practic pronunţat, care servesc drept surse pentru reproducerea reţelelor date [920, 1741, 1742, 1971, 2126].

4) Unele proprietăţi urmărite pot servi de asemenea drept criterii de tratare, cum sînt polimorfismul oxizilor elementelor lantanidice [1112], constantele de stabilitate privind complecşii [244, 2783], proprietăţile lor magnetice [1746], luminescente [84, 731] optice rotatorii [1600], „îmbătrînirea" în soluţie [829], extracţia [2095, 2713, 3322] sau cromatografia chelaţilor [2097].

Cataliza ocupă un loc important în tratarea complecşilor [527, 1129, 1711, 1712, 1928].

5) Un criteriu deosebit de important în tratarea complecşilor îl constituie *structura*. Acest criteriu este relativ nou şi s-a impus numai după ce a existat suficient material experimental privitor la determinări de structură. S-au întocmit lucrări monografice în acest sens ca de pildă pentru coordinanţa 5 [1007] sau 8 [6, 622, 1342, 1794, 2115, 2251, 2307]. Trebuie să menţionăm că toate aceste lucrări nu depăşesc cadrul unui *articol* dintr-o revistă de specialitate (una care nu a fost accesibilă [6] a format obiectul unei teze de doctorat). S-au întocmit lucrări ce se ocupă de coordinanţa în cristale [2387], sau în sticle [3307] sau de anumite tipuri de structură ca aceea de CsCl [562], $PuBr_3$ [125], sau granaţi [1057]. Alte monografii au vizat cicluri anorganice [1239] sau combinaţii coordinativ polimere [1243].

6) Numeroase lucrări au fost întocmite pe baza criteriului *stereochimic* de tratare a complecşilor [844, 872, 1331, 1411, 1572, 2954]. Aspectele stereochimice au fost tratate la rîndul lor în ce priveşte ionul central [2183, 2185], liganzii [1078], nerigiditatea [1081, 2108] sau compuşii de tip cuşcă [2302]. Lucrări de ansamblu se ocupă de modele poliedrice [212, 816], de stereochimia în unele grupe[384], de chiralitate [525], sau de topologie chimică [1015].

7) Alte criterii privesc teoria legăturilor chimice [2203], formarea orbitalilor intermoleculari [2600], interacţiuni donor-acceptor [149, 271, 1224, 3230], sau metode de cercetare în chimia complecşilor [146]. Au fost abordaţi complecşi cationici ce se formează cu atomi centrali donori de electroni, metaloidici [789, 790, 935, 1418, 1686, 1758, 2107, 2194, 2195]. S-au întocmit lucrări care dezmint prin determinări de structură, coordinanţa 8 în mulţi compuşi cu o stoechiometrie care pare să sugereze aceasta [822, 1337, 1545, 1546] sau chiar contestă existenţa unor compuşi cum este OsF_8 [409]. Alte lucrări se preocupă de prezentarea unor aspecte privind bibliografia [918] sau ocurenţa extraterestră a unor compuşi organici [1758].

Scanned with OKEN Scanner

Înșirarea acestor cîteva criterii sugerează mulțimea posibilităților de clasificare, de generalizare de care dispunem azi pe baza materialului documentar existent. Este de subliniat faptul că lucrările originale care lărgesc patrimoniul cunoștințelor noastre încearcă mai mult sau mai puțin a contribui prin generalizări teoretice într-un domeniu mai mult sau mai puțin cuprinzător.

În aceste condiții selecționarea și sortarea materialului propus pentru tratare, adică trecerea în revistă a structurilor în care se recunoaște coordinanța 8, este o sarcină dificilă. Cu atît mai dificilă (și riscantă în oarecare măsură) cu cît noi întreprindem și reconsiderarea unora dintre datele mai vechi din literatură pentru a le aduce în concordanță cu cunoștințele actuale asupra structurii.

O altă dificultate în ce privește strîngerea materialului a izvorît din faptul că literatura disponibilă numai prin intermediul revistelor de referate, a fost clasificată și rezumată de colectivul de redacție. Prin aceasta se ivesc posibilitățile de scăpare a unor informații utile cel puțin din două cauze. O posibilitate este aceea care derivă din munca recenzorului (care eventual scapă unele concluzii structurale în rezumatul ce-l întocmește), iar alta privește inserarea lucrărilor pe capitole în revista de referate. Fiind imposibil de urmărit întregul conținut al revistei, ne-am limitat la consultarea sistematică a capitolelor de structură și de preparare a substanțelor complexe. Astfel, au fost scăpate din vedere lucrările cu concluzii privitoare la structură dacă ele au fost inserate, de pildă, la capitolele de termochimie, spectrochimie etc., ale revistelor de referate.

Modul în care se prezintă stadiul actual al cunoștințelor despre coordinanța 8, se concretizează în structura lucrării astfel :

1) enunțarea principalelor căi experimentale de investigații și de determinare a structurii,

2) aspectele teoretice privind natura legăturilor chimice și geometria de coordinare pentru N.C. = 8,

3) structurile cu coordinanța 8 ale elementelor chimice, cele determinate cu certitudine și cele probabil octacoordinate,

4) liganzii (anorganici și organici) care pot asigura coordinanța 8,

5) importanța practică a structurilor cu coordinanța 8.

Pentru a se face o prezentare cît se poate de concisă s-au evitat intenționat descrierile experimentale sau prezentarea unor proprietăți (fie și sub formă de tabele) sau condiții de formare și de stabilitate a compușilor octacoordinați. Literatura citată amănunțit poate fi consultată cu ușurință pentru acestea.

Bibliografia prezentată poate constitui o sursă de studiu și pentru alte domenii ale chimiei decît cele abordate aici. Menționăm că unele dintre aceste lucrări constituie un pionierat în domeniul respectiv, iar altele confirmă un stadiu avansat de cercetare, reprezentînd rezultatul unor îndelungate studii.

Scanned with OKEN Scanner

Partea I

CAPITOLUL 1

UNELE ASPECTE ALE STRUCTURII CHIMICE CU CARACTER GENERAL

1.1. METODE EXPERIMENTALE PENTRU DETERMINĂRI DE STRUCTURĂ

Posibilităţile actuale ale chimiei de a obţine noi substanţe s-au dezvoltat în ultimul timp într-un ritm impresionant. De la sinteza de noi elemente „supergrele" prin fuziune nucleară pînă la reconstruirea *in vitro* a secvenţelor stereoizomeric identice cu acelea din macrobiopolimerii naturali există o enormă varietate de căi de sinteză. Tehnica experimentală se poate realiza la o scară între limitele de cîţiva atomi şi un flux tehnologic de ordinul tonelor. Domeniul condiţiilor de lucru s-a extins considerabil. Se cunoaşte chimia condiţiilor extreme, cea a temperaturilor foarte joase sau foarte înalte, cea a presiunilor înalte sau „în vid", cea a condiţiilor atmosferice sau a celor „anaerobe" etc.

Asistăm la o ştergere tot mai accentuată a graniţelor ce separau metodele de lucru ale chimiei anorganice şi organice „clasice". Tot mai mult, chimia organică foloseşte catalizatori „anorganici", acizi şi baze „anorganice" etc., pentru a lărgi spectrul posibilităţilor de sinteză. În acelaşi scop, în chimia anorganică se face uz pe o scară tot mai largă de „solvenţi organici" care asigură deci o extindere a căilor de sinteză „anorganică".

În astfel de condiţii unele din elemente îşi asumă coordinanţe deosebite de cele cunoscute sau presupuse a fi „normale". De pildă, ele îşi pot asuma coordinanţa 8 faţă de cea obişnuită 6, octaedrică. Dovezile experimentale pentru o structură dată în care devin cunoscute coordinanţele atomilor se pot aduce fie direct, fie indirect. Metodele directe stabilesc poziţiile reciproce ale atomilor în spaţiu iar cele mijlocite, indirecte, corelează unele proprietăţi de compatibilitate cu unele structuri.

Înainte de a se cunoaşte metodele moderne de cercetare a structurii, chimia a recurs la metode indirecte şi la modele spaţiale pentru a explica construcţia substanţelor cunoscute prin proprietăţile lor.

Scanned with OKEN Scanner

Astfel chimia organică s-a dezvoltat rapid pe baza ipotezei carbonului tetraedric iar chimia complecşilor a cunoscut o evoluţie rapidă în baza modelului octaedric.

Chimia modernă a început odată cu confirmarea experimentală a modelelor ipotetice, la începutul acestui secol. Succesiunea rapidă a numeroase descoperiri a făcut lumină la nivelul structurii atomice a substanţelor. În aproximativ un sfert de veac s-a cristalizat cadrul chimiei moderne, a celei structurale. Într-adevăr, de la descoperirea electronului (1897) s-a putut atribui atomului (considerat indivizibil pînă atunci) o *structură*. Modelul lui Bohr (1913) şi mai ales modelul ondulatoriu (1926) pentru atom a oferit posibilitatea explicării raţionale a legăturilor chimice. Difracţia razelor Röntgen (1912) ca şi difracţia electronică (1921) au servit la determinările directe de structură. Aceste descoperiri fundamentale au pus bazele chimiei moderne care se caracterizează prin aceea că studiază *experimental* arhitectura internă a substanţelor. Cîteva metode au mai apărut relativ recent care completează arsenalul investigaţiilor structurale, cum sînt spectrele Raman (1928), studiul microundelor (1945), spectrele de rezonanţă magnetică (1946) sau difracţia de neutroni (1947).

Pe lîngă aceste metode moderne de investigaţie, metodele „clasice" ocupă un loc important în cercetarea structurii substanţelor. Aşa sînt lucrările cu caracter preparativ şi analitic, studiul spectrelor în vizibil şi în ultraviolet, măsurătorile magnetice, electrochimice sau termochimice.

Principalele categorii de metode experimentale ce servesc la determinări de structură sînt :

1) Lucrări preparative, reacţii şi analiza chimică : sinteza, analiza, cinetica chimică.

2) Metoda de difracţie : a razelor Röntgen, a electronilor, a neutronilor.

3) Studii spectroscopice : în domeniul razelor Röntgen, în ultraviolet, în vizibil, în infraroşu, în microunde. Specializări în acest domeniu cuprind spectroscopia Raman, de rezonanţă magnetică (de spin electronic şi nuclear) sau Mössbauer.

4) Proprietăţi optice bazate pe culoare, activitate optică, efect Cotton : sediul culorii, cromoforul, rotirea planului luminii polarizate, dispersia optică rotatorie, dicroismul circular.

5) Proprietăţi magnetice : susceptibilitate magnetică, paramagnetism.

6) Dipolmomente electrice.

7) Date termochimice : energii de legături, entropii, termoanaliză.

8) Echilibre dintre faze : solubilitate, extracţie cu solvenţi, cromatografie, schimb ionic.

9) Metode electrochimice : conductibilitate, electroliză, electroforeză ; potenţiometrie, conductometrie, polarografie.

10) Radiochimie : marcare cu izotopi radioactivi, sinteză nucleară.

Proprietăţile urmărite în aceste metode de lucru pot fi recunoscute a face parte din una din următoarele categorii :

1 a) Proprietăţi aditive, date prin mărimi scalare extensive (cum sînt căldura de formare sau schimbul energetic la trecerea între stări);

Scanned with OKEN Scanner

b) Proprietăţi neaditive, date prin mărimi scalare intensive (cum sînt constantele de trecere între stări).

2) Proprietăţi vectoriale (ca momentul dipol sau anizotropia optică şi magnetică).

3) Proprietăţi spaţiale, topologice (ca stereoizomeria sau activitatea optică).

În cele ce urmează trecem în revistă aceste categorii de metode exemplificînd pe complecşii octacoordinaţi felul în care se folosesc ele pentru interpretarea structurii substanţelor. Lucrările citate în general cuprind un studiu complex, privind mai multe metode de investigaţie întreprinse asupra mai multor compuşi şi rezultatele sînt prezentate comparativ.

1) Lucrările cu caracter preparativ pot privi obţinerea unor complecşi cu inele chelatice cum ar fi β-ceto-enolaţii [699, 920, 1588] sau formarea de solvaţi în care β-dicetona nu se deprotonează [1743]. Utilizarea unor solvenţi în afară de apă, deschide posibilităţi noi de sinteză, de pildă folosirea etanolului [1500], a acidului acetic glacial [1172], a oxiclorurii de fosfor [149], sau a acetonitrilului [560, 2469, 3325, 3326]. Obiectivele altor lucrări pot fi creşterea de cristale [2634], enunţarea unor metode generale de sinteză a complecşilor [1742] sau descrierea unor aparaturi, ca de pildă aceea în care se poate lucra anaerob, aşa cum necesită manipularea în amoniac lichid [1321].

Sintezele de compuşi ai gazelor nobile au intrat în rîndul lucrărilor preparative curente [3298, 3299] dar octafluorura de xenon ca substanţă [2812, 2813] este contestată ca şi existenţa compusului OsF_8 [3142].

Studiul cinetic al echilibrelor în soluţie [7, 2750] este interesant mai ales pentru stabilirea comportării stereoizomerilor la complexare cum sînt cei ai acidului tartric [1594, 1877, 1878, 2958, 3251, 3323] sau ai unor complexoni [857, 1440, 1858, 2599]. Alte studii oferă explicaţii pentru stabilităţile deosebite ale unor complecşi [2999] sau pentru existenţa echilibrelor între forme de coordinare diferite, cum sînt aceea tetraedrică şi aceea plan-pătratică [915].

Lucrările preparative ce se bazează pe solvoliză sînt deosebit de interesante. Astfel, unii oxizi metalici se pot dizolva în amestecuri de solvenţi organici [876] formînd noi compuşi. Sărurile hidratate sînt atacate de ortoesteri, rezultînd săruri solvatate cu alcooli [1741]. Solvoliza poate duce la o mulţime de substanţe [112, 510, 1465, 1934, 3223].

2) Metodele de difracţie pentru determinarea structurii complecşilor sînt acelea care furnizează date privitoare la modul de alcătuire a substanţelor prin umplerea spaţiului cu particulele constitutive. Difracţia electronilor fiind eficientă în special pentru starea gazoasă, în general, complecşii nu sînt studiaţi prin acest mijloc de investigaţie. Difracţia razelor Röntgen în multe variante de lucru oferă posibilitatea interpretării structurii solidelor. Dezavantajul pe care-l prezintă difracţia razelor Röntgen, şi anume acela de a localiza atomii uşori în vecinătatea unora cu număr de ordine mare (rezultînd coordinanţe numai aproximative pentru atomii uşori) este înlăturat prin folosirea difracţiei neutronilor care permite localizarea foarte precisă a atomilor vecini cu numere de ordine mult diferite.

Scanned with OKEN Scanner

Astfel, difracția de neutroni completează în mod fericit datele difracției razelor Röntgen, asigurînd posibilitatea cunoașterii structurii cu mare precizie.

Prin studii de difracție cu raze Röntgen s-au lămurit structuri octacoordinate, de pildă la europiul trivalent în compusul $[Eu(H_2O)_6Cl_2]Cl$ [153], structura de tip cușcă pentru S_4N_4 [1474], existența tetramerilor antiprismatici $[M_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8\oplus}$, (M=Zr, Hf) și în soluție [1300, 2117], ca și faptul că $NO_3^{\ominus}$ funcționează bidentat la coordinare [253, 1048]. Determinările de structură prin difracție Röntgen se pretează la automatizare [1380, 3112].

Prin difracție de electroni s-a stabilit structura unei forme a iodurii de taliu [152].

Difracția cu neutroni a servit la stabilirea pozițiilor atomilor de carbon în cementit Fe_3C [1839], a atomilor de oxigen în $PbMoO_4$ [1739] și în $ErPO_4$, $ErVO_4$ [2265] sau a ionilor de azotat [202, 3319] și a moleculelor de apă în nitratul de uranil [1814, 2963, 3066]. Această metodă este deosebit de potrivită pentru studiul legăturilor de hidrogen [595, 1453, 2729].

Unele tipuri de structură cum este aceea a piroclorului, au fost studiate prin folosirea mai multor metode, difracție de raze X și de neutroni, determinări de spectre în infraroșu sau de proprietăți dielectrice [431, 432].

3) Studiile spectroscopice se întreprind în diverse regiuni spectrale. Astfel, în regiunea ultravioletului și vizibilului se urmăresc tranzițiile electronice fie spectrofotometric, spectrele de absorție, fie prin fluorescență de emisie.

a) Determinările spectrofotometrice se folosesc de obicei pentru a se afla constante de stabilitate ale complecșilor sau distribuția între faze la extracție. Astfel de lucrări privesc complecși ai unor lantanide [963, 1532, 1533, 1534], actinide [1788, 1969, 2098, 3036] sau dioxo-actinide, cum sînt complecșii de uranil [30, 31, 32, 594, 2280, 3059, 3060], neptunil [3061] sau plutonil [997, 1295, 1544]. Date spectroscopice pentru complecșii unor actinide sînt trecute în revistă în unele lucrări [2429, 2579]. Spectrofotometric s-au studiat și unele sisteme în topitură [1199].

Chelați de zirconiu și hafniu s-au cercetat spectrofotometric [1504, 1718] urmărindu-se și procesul de polimerizare (îmbătrînire) în soluție [829].

Numeroase lucrări s-au ocupat de octaciano-complecșii de molibden și wolfram [287, 1111, 1460, 1637, 1866, 1867] ca și de produșii de hidroliză ai acestora [285, 286, 288, 538, 541, 1797, 1798]. S-au întreprins și o serie de studii fotochimice asupra octaciano-complecșilor de molibden [11, 191, 192, 539, 540, 1456, 1457, 1458, 1459]. Mulțimea acestor lucrări se justifică prin aspectul relativ complicat al chimiei acestor tipuri de compuși, la care cel puțin doi factori sînt în directă legătură cu coordinarea. Coordinarea dodecaedrică din stare solidă se pare că devine antiprismatică sau antiprismatică +2 în soluție pe de o parte, iar pe de altă parte produșii de hidroliză par a conține generatorul de complex mai degrabă hexacoordinat octaedric decît octacoordinat.

Studiul unor chelați de lantanide, în special de europiu și de terbiu, s-a bazat pe proprietățile lor luminescente care-i situează printre materiale-

Scanned with OKEN Scanner

le laser lichide posibile. Unele lucrări se ocupă de problemă în ansamblu [84, 731], altele de sinteza unor noi compuşi [227, 572, 604, 1740, 2512], iar altele, de studiul proprietăţilor fluorescente [328, 329, 414, 415, 416, 571, 2605, 2606, 2607, 2608, 2609].

b) Un alt domeniu spectral explorat este cel infraroşu cu scopul de a se obţine informaţii privitoare la stările de vibraţie. Pe baza unor vibraţii caracteristice (date de poziţia maximelor de absorbţie) se pot stabili structuri, deci stări de coordinare reciprocă dintr-o substanţă. Informaţii de acest fel se obţin atît din spectrele din infraroşu cît şi din cele Raman, care adesea se studiază paralel. Concluziile ce se desprind din interpretarea unor astfel de spectre pot lămuri modalitatea de coordinare [1196, 2399, 2441] sau de chelatizare [1069, 1562, 1791, 2591, 2617, 2718, 3010, 3062]. De asemenea se poate stabili natura ionică a unor aducţi [1554, 1934, 2075] sau se poate decide dacă un inel este plan sau nu [3135]. În cazul unor ambiguităţi de coordinare, cum este posibil pentru ionul peroxid [1184, 1185] sau tiocianat [1579], se poate preciza natura atomilor coordinaţi.

Prin studiul spectrelor I R şi Raman la solide şi la soluţii se pot stabili diferenţe de simetrie ca în cazul tetrametafosfatului [2874, 2875] sau al octaciano-molibdatului (care solid prezintă simetrie D_{2d} -dodecaedrică iar în soluţie D_{4d} -antiprismatică)[371, 402, 919, 1188, 1279, 1326, 1638, 1816, 2252, 2253, 2866, 2867]. Nu totdeauna însă spectrele de vibraţie sînt univoce. Dacă, de pildă, se poate conchide cu siguranţă că dietilditiocarbamatul [167] sau nitratul [13, 25, 942, 943] funcţionează bidentat în unii complecşi, în alţii[16, 27] acest lucru nu se poate preciza, spectrele de vibraţie neputînd elucida dacă azotatul funcţionează monodentat sau bidentat.

Aceleaşi ambiguităţi rezultă şi pentru coordinarea oxigenului „oxo" şi a punţii „hidroxo", din care cauză este riscant a se interpreta o structură numai pe baza datelor din spectrele de vibraţie, cum s-a făcut aceasta, pentru argumente aduse existenţei legăturilor *oxo* în ionul de zirconil [1782].

c) Domeniul microundelor serveşte pentru obţinerea spectrelor de rezonanţă magnetică electronică de spin şi nucleară.

Din spectrele de rezonanţă electronică de spin se pot obţine informaţii privitoare la simetria de coordinare, ca în cazul octaciano-complecşilor [1052, 1133, 1190, 1288, 3153] sau al tetraperoxocromatului(V) [1051]. Astfel de date pot servi pentru a determina parametrii de cîmp cristalin, ca în cazul wolframatului de calciu [2745], sau pentru a argumenta existenţa unor compuşi îndoielnici, cum este OsF_8 [1105].

Spectrele de rezonanţă magnetică nucleară furnizează de asemenea date privitoare la modul de coordinare [1493, 1864, 2769], la numărul de coordinaţie [1471, 2114], la geometria de coordinare [1287, 2650], sau la rigiditatea sau nerigiditatea unor structuri complexe [2108, 3006]. Pe baza datelor acestor spectre privitoare la nerigiditate se explică imposibilitatea izolării unor tetrakis-chelaţi stereoizomeri [8, 2346].

4) În baza faptului că stereoizomerii coordinanţei 8 nu s-au putut izola, problema activităţii optice pentru complecşii octacoordinaţi nu se pune. Rămîne doar activitatea optică a complecşilor datorită liganzilor, ei înşişi optic activi. Astfel, efectul Cotton a fost studiat la soluţii de tar-

Scanned with OKEN Scanner

trat de uranil ajungîndu-se la concluzia că în ele se formează complecşi [470].

5) Din proprietăţile magnetice ale complecşilor se pot trage concluzii privitoare la natura legăturilor chimice sau chiar la simetria complecşilor. Studii magnetice s-au întreprins asupra tetrakis-chelaţilor unor lantanide [1746, 1792] sau actinide [1410] ca şi asupra unor alţi compuşi ai uraniului [261, 1734]. Pe baza unor astfel de date s-a interpretat structura ciclică a unui complex tetranuclear al cromului(III) [991], structura tetraperoxocromatului(V) [1605, 2503, 3005] şi structura ciano-complecşilor de molibden şi wolfram [1454, 1604, 2463].

6) Dipolmomentul electric caracterizează în special proprietăţi moleculare. Ca atare, complecşii avînd o structură centrală la generatorul de complex se pretează mai puţin la caracterizare printr-o astfel de mărime vectorială. De aici şi importanţa minoră a acestei proprietăţi faţă de celelalte.

7) Datele termochimice se pot obţine fie la formarea substanţelor, fie la termoliza lor. Astfel, la formarea complecşilor se pot determina entalpii şi entropii de formare [605]. Acestea se pot stabili prin titrări entalpimetrice sau termometrice [1000] care stabilesc raporturi de combinare. Urmărirea densităţii cu temperatura poate permite aprecieri ale valorilor pentru numerele de coordinaţie la metale şi aliaje [964, 965].

În ce priveşte descompunerea termică, ea se poate investiga termogravimetric sau prin termoanaliză diferenţială. Aceste date permit concluzii asupra stabilităţii termice a diferitelor tipuri de legături chimice din complexul dat. Astfel, se pot urmări desolvatări [1448, 2205, 2955], sau stabilităţi termice, cum sînt de pildă cele ale fluoro-complecşilor gazelor inerte [2285].

8) Urmărirea echilibrelor dintre faze ne poate furniza date privitoare la compoziţia unor complecşi în soluţie, după solubilitate, sau, la natura speciilor complexe, prin extracţie, cromatografie, schimb ionic.

a) Astfel, urmărind solubilitatea s-au putut stabili rapoartele de combinare, generator de complex : ligand, la unele actinide ca : toriul [2905], uraniul(IV) [1913], uranilul [2664], plutonilul [1540].

b) Extracţia ca proces de separare joacă un rol deosebit de important atît în analiză [2095] cît şi în tehnologie [3322]. Lantanidele [2310] şi actinidele [2096, 2662], printre care ionul de uranil [2419, 2768, 3064, 3090], se pretează la separări prin extracţie. Aceste elemente au un randament bun de extracţie dacă sistemul conţine un compus care manifestă un efect „sinergetic“ [2662, 2713]. Acest efect se explică uşor dacă ţinem seama de faptul că un compus al unui lantanid sau actinid pentru a se extrage într-un solvent nemiscibil cu apa, trebuie să fie saturat coordinativ nu cu apa ci cu compusul adăugat, avînd efect sinergetic. Acesta fiind hidrofob înlocuieşte moleculele de apă coordinate astfel că extracţia se îmbunătăţeşte prin formare de aducţi hidrofobi. Efectul „antisinergetic“ apare dacă creşte concentraţia generatorului de aduct care are ca rezultat că pe lîngă ligandul hidrofob se coordinează şi apă, astfel că scade concentraţia complexului extras [1298, 2662, 3111].

c) Metodele cromatografice se pretează la separarea de complecşi interni. Cromatografia gazoasă [1951, 2097] a chelaţilor volatili aduce importante servicii la elucidarea structurii complecşilor de acest tip.

Scanned with OKEN Scanner

d) Dacă complecşii sau chelaţii poartă sarcini formale ionice ei pot fi studiaţi pe schimbători de ioni. Astfel, în cazul complecşilor de lantan cu anionul carbonat s-a stabilit că la concentraţii variabile ale anionului se formează o singură specie complexă şi anume $[Ln(CO_3)_4]^{5\ominus}$ [620]. Cationul de uranil complexează 3 moli de sulfat [93] sau acid fosforic în soluţie [1899, 1900], iar cationul de plutoniu(IV) complexează 4 — 6 moli de acid azotic [3039]. Actinidele grele complexează cîte doi moli de complexon tetradentat [47] etc.

Schimbătorii de ioni pot fi folosiţi şi în scop preparativ. De pildă, aşa se poate obţine acidul tetrametafosforic [3129] sau cromatul(VI) de crom(III) [2434]. Folosind schimbători de ioni s-a dovedit că „acidul peroxocromic" albastru, care a fost luat drept CrO_5, este un amestec de $Cr_2(Cr_2O_{10})_2$ şi $Cr(CrO_8)$ [2434].

9) Metode electrochimice. Variate metode au fost elaborate folosind electroliza ca fenomen de bază. Măsurătorile de conductibilitate au posibilitatea să lămurească componenţa ionică sau caracterul de neelectrolit al unui compus. Astfel, s-a putut lămuri compoziţia unor complecşi ai actinidelor de pildă la toriu [1549, 2393, 3327], uranil [1491] sau plutoniu [1064]. De asemenea, la unele combinaţii complexe ale unor metale din grupa VII B [1222, 1432] şi VIII B din sistemul periodic [698, 1737, 1842, 2211] s-a lămurit componenţa ionică sau neutră a complecşilor. Prin măsurători de conductibilitate s-au pus în evidenţă unii ioni curioşi cum sînt $[Ag_8Te]^{6\oplus}$ [1765] sau $[H_6MoS_8]^{4\ominus}$ şi $[H_6MoS_8]^{2\ominus}$ [2859].

Titrările conductometrice au pus în evidenţă existenţa de complecşi cum este $[Cd(NO_3)_4]^{2\ominus}$ [24].

Determinările potenţiometrice au servit mai ales pentru determinarea constantelor de stabilitate [1644, 2030, 2031, 2032, 2938, 3124].

Electroliza poate duce succesiv la compuşi cu grade de oxidare neobişnuite, de pildă se poate forma NiF_6[2230]. Fenomenul de electroforeză serveşte la stabilirea naturii unor specii complexe în soluţie [2391, 3077, 3078]. Determinările polarografice pot duce la aflarea constantelor de stabilitate [2861, 3013], iar titrările la înaltă frecvenţă pot stabili rapoarte de combinare în soluţie [1595].

10. Metode radiochimice. Marcarea cu izotopi radioactivi a unor componenţi din complecşi poate furniza date importante privitoare la natura legăturilor chimice, de pildă cele din octaciano-complecşii de molibden şi de wolfram care nu schimbă $^{12}CN^{\ominus}$ coordinat, cu $^{14}CN^{\ominus}$. Se pot folosi izotopi radioactivi pentru determinarea stabilităţii relative a complecşilor [2413, 2576].

Obţinîndu-se sintetic noi elemente se oferă posibilitatea preparării de noi compuşi ai acestora. Metodele de lucru trebuie elaborate la o scară foarte mică pentru a obţine din cantităţile infime, substanţe ce se cer a fi şi caracterizate. În acest sens constituie o performanţă faptul că din 2 mg Cf s-au putut obţine două substanţe, CfOBr şi Cf_2S_3 ale căror structuri s-au şi determinat [1015].

Mărindu-se numărul de elemente pe măsură ce se perfecţionează tehnica de sinteză nucleară, se oferă chimiştilor posibilitatea de a extinde şi în această direcţie aria de preocupări. Aceasta cu atît mai mult, cu cît se prevede că elementele din jurul numărului de ordine $Z = 114$ ar fi relativ foarte stabile sau chiar „neradioactive".

Scanned with OKEN Scanner

Din această sumară trecere în revistă a principalelor metode de lucru ce furnizează date pentru interpretarea structurii, rezultă posibilitățile existente în prezent pentru investigație. Lucrările citate la o metodă sau alta cuprind și o a doua sau chiar a treia metodă de investigație folosită paralel. Locul pentru citare a fost ales acela unde metoda respectivă pare a fi tipică.

Adesea lucrările dispun de un spectru și mai larg de determinări experimentale. Citarea cîtorva astfel de lucrări are rost mai degrabă să ilustreze felul în care se aleg metodele decît să sugereze preferințe pentru un stil de muncă sau altul.

Formarea unor complecși metalici ai dimetilsulfoxidului urmărită preparativ în diverși solvenți a fost urmată de studiul spectrelor în ultraviolet, vizibil, și infraroșu și completată cu stabilirea toxicității complecșilor obținuți [2942]. Urmărirea complexării uraniului(IV) cu tiocianat s-a făcut preparativ, s-au înregistrat spectrele în ultraviolet și în infraroșu și s-au făcut determinări de paramagnetism [166]. Pentru a dovedi existența ionului $PaF_8^{3\ominus}$, pe lîngă datele cu caracter preparativ, s-au înregistrat spectrele din infraroșu și de microunde, obținîndu-se date privitoare la vibrație și la rezonanța magnetică nucleară, s-au efectuat titrări conductometrice și prin schimb ionic. Din datele electrochimice s-au obținut cele opt constante succesive de formare $K_1 - K_8$ [288]. Dovada existenței ionului tricarbonato-uranilic $[UO_2(CO_3)_3]^{4\ominus}$ a fost adusă de o lucrare cu date de solubilitate, spectrofotometrice, de schimb anionic și cationic [2312], precum și de alta cu date de solubilitate, spectrofotometrice ca și de titrări potențiometrice și de determinare a numărului de transport [2380]. Existența tetrakis-chelaților anionici $[M(NO_3)_4]^{2\ominus}$ a fost dovedită preparativ, spectrofotometric, prin spectre din infraroșu și prin măsurători magnetice [2907]. Lucrări preparative completate cu studiul spectrelor de vibrație și de rezonanță magnetică nucleară au fost făcute asupra unor tetrakis(dietilditiocarbamați) metalici [388] și asupra unor carboxilați de toriu [1037]. Complecșii acetilacetonei cu uranilul au fost urmăriți röntgenografic prin spectre în infraroșu și prin spectre electronice de reflexie [2949]. Formarea de complecși ai percloraților unor lantanide cu γ-butirolactamă și cu N-metil-γ-butirolactamă a fost dovedită preparativ, prin spectre în ultraviolet, vizibil, infraroșu, prin difracția razelor Röntgen, prin măsurători magnetice, prin determinări de greutate moleculară și prin conductibilități molare, dovedindu-se că acești complecși se constituie într-o serie izomorfă [2011]. Folosind tetrakis-(hexafluoroacetilacetonații) de zirconiu și de hafniu ca materii prime pentru obținerea unor oxizi refractari de calitate superioară, s-au studiat acești chelați prin numeroase metode de investigație. Astfel, pe lîngă datele preparative (și analitice) s-au înregistrat și interpretat date obținute termogravimetric, prin termoanaliză diferențială, gaz-cromatografie, spectrometrie de masă, spectre în infraroșu și de rezonanță magnetică de proton și nucleară de fluor [581].

Structura de tip cușcă a unor halogenuri de molibden a fost lămurită prin compararea de date preparative, crioscopice, de conductibilitate electrică, spectrofotometrice, date magnetice [2747, 2748] și röntgenografice [2749].

Scanned with OKEN Scanner

O lucrare remarcabilă prin faptul că lămureşte atît structura cît şi limitele de nerigiditate ale *terţ*-butilaţilor de potasiu rubidiu şi cesiu, tetrameri de tip cuşcă, foloseşte cercetările röntgenografice, de rezonanţă magnetică nucleară şi de spectrometrie de masă. Concluziile ce se desprind pe baza acestor date experimentale atestă următoarele [3145]:

1) structura compuşilor $[(CH_3)_3C-OM]_4$ este de tip cuşcă ca şi cubanul deformat, atomii de metal şi de oxigen ocupînd alternativ vîrfurile cubului;

2) la temperatura ordinară există nerigiditate datorită liberei rotaţii în jurul axelor C—O şi în jurul axelor $C_{primar}-C_{terţiar}$;

3) Între —20° şi —50°C rotirea metililor (în jurul axei C—O) încetează, iar sub —50° încetează şi aceea a fiecărui metil în parte (în jurul axei C—C).

1.2. CONSIDERAŢII TEORETICE

1.2.1. ATOMUL ŞI INTERACŢIUNILE ATOMICE

Caracterul exploziv al dezvoltării cunoştinţelor în domeniul chimiei, atît în extensiune cît şi în adîncime, a produs în intervale relativ scurte de timp schimbări profunde, chiar radicale în concepţiile şi imaginile ce se admiteau ca valabile atîta timp cît datele experimentale nu le contraziceau. Progresul rapid înregistrat de dezvoltarea chimiei a îmbogăţit limbajul ei prin pătrunderea a numeroase noţiuni noi, idei, reprezentări. Dar, de cele mai multe ori, din comoditate de exprimare, limbajul vechi, reprezentările inexacte s-au păstrat şi ele, cu rezerva că formulările utilizate sînt valabile numai cu amendamente şi numai aproximativ. Din păcate tocmai noţiunile de bază în chimie se pot concepe cu o relativ largă aproximaţie, de pildă cele de atom, ion, moleculă, — considerate în fazele condensate ale substanţelor — noţiunea de valenţă şi multe altele.

Întrucît unitatea chimică de bază este atomul, încercăm o succintă prezentare a modului cum se concepe azi şi a modalităţilor utilizate pentru a-l reprezenta.

Noţiunea de atom ca ultimă particulă, indivizibilă — ca rezultat al speculaţiei pure a gînditorilor din Grecia antică — o folosim azi în accepţiunea daltoniană, ca atom chimic, ca particulă elementară, de bază a unui element chimic. Sensul etimologic s-a pierdut odată cu recunoaşterea structurii sale interne. Simbolismul atomic, introdus de Berzelius ca o revoluţionară reprezentare a elementelor, care a permis formulări simple şi clare ale compuşilor chimici, este pînă astăzi modalitatea curentă internaţională de comunicare în chimie.

Ne putem întreba, însă, dacă acest simbolism — convenţional — nu cumva s-a perimat după lucrările lui Rutherford şi Moseley? Într-adevăr, la utilizarea curentă a simbolurilor ca H, Cl sau U ne mai gîndim oare *nemijlocit* la faptul că atomul de hidrogen este un ansamblu în care unei particule pozitive îi corespunde alta negativă, iar cel de clor un ansamblu în care 17 particule pozitive sînt echilibrate de 17 negative, cel de U un ansamblu cu 92 particule pozitive şi negative ş.a.m.d.?

Scanned with OKEN Scanner

Scriind formula OH_2 a apei sau CH_4 a metanului ne imaginăm oare în mod direct faptul că în aceste substanţe particulele constitutive încărcate, protonii şi electronii, se află în acelaşi număr ca şi în atomul de neon? Formulele de mai sus, OH_2 şi CH_4 ne sugerează numai indirect compoziţia în particule a apei şi a metanului. Dar utilizînd în loc de simboluri numerele de ordine respective ale elementelor ajungem să reprezentăm apa şi metanul astfel :

$$⑧①_2 \quad ⑥①_4 \qquad [2321, 2323, 2553]$$

formule din care reiese direct că aceste molecule au acelaşi conţinut de protoni şi electroni ca şi elementul ⑩, neonul Ne*).

Asemenea *formule de compoziţie* ne-ar reda faptul că totalul sarcinilor elementare pozitive se concentrează practic într-un punct central al atomului, în nucleul său, şi că norul electronilor satelizaţi, ce alcătuieşte volumul atomului însuşi, este *difuz*. Această deosebire a distribuţiei sarcinilor electrice în atom generează o caracteristică fundamentală a lui. Ea constă în aceea că, deşi atomul este neutru din punct de vedere electric în accepţiunea macroscopică, sarcina pozitivă a nucleului său nu este pe deplin *acoperită*, *ecranată* de către învelişul electronic negativ. În consecinţă apare posibilitatea ca nucleul atomic să atragă în cîmpul său norul electronic al atomilor vecini, şi la rîndul său acesta să-şi implice norul propriu în interacţiuni cu nucleele vecine, realizîndu-se *legături interatomice*, *legături chimice*. Modalitatea interacţiunii şi tipurile concrete de interacţiuni ce se stabilesc constituie obiectivele de cercetare ale structurii chimice. Rezultatele interacţiunilor de acest fel dintre atomi stau la baza ansamblului de proprietăţi, de trăsături caracteristice pentru fiecare substanţă în parte.

1.2.1.1. Orbitali atomici şi reprezentarea lor. Pentru a se evidenţia cît mai bine caracterul difuz al relaţiilor interatomice trebuie să dispunem de reprezentări care să ne permită măcar formarea unei imagini calitative corecte despre repartiţia în spaţiul atomic a electronilor.

Într-un interval relativ scurt de timp (14 ani) la începutul veacului, Rutherford, Bohr, Sommerfeld, Pauli, Heisenberg, De Broglie, Schrödinger au conturat descrierea atomilor prin faptul că, în jurul nucleului atomic, cîmpul electrostatic pozitiv permite numai *anumite stări staţionare discrete* pentru electroni, ierarhizarea în aceste stări fiind redată de valorile discrete pe care le pot lua *numerele cuantice* care delimitează şi totalul locurilor disponibile în atom.

Cea mai potrivită reprezentare pe care o avem actualmente despre atom este aceea în care electronul este conceput atît ca particulă discretă, cît şi ca undă staţionară în jurul nucleului atomic.

O anumită stare staţionară a electronului în atomul cel mai simplu, cel de hidrogen (consideraţie valabilă în primă aproximaţie şi pentru un electron dintr-un atom polielectronic), rezultă ca o soluţie a ecuaţiei lui

---

* Din punct de vedere chimic numai în cazuri rare interesează şi izotopii diferiţi ai unui element. Aceştia s-ar putea formula la fel într-o fracţie cu numitorul ca număr de neutroni sau ca număr de masă, de pildă pentru izotopii carbonului $\frac{⑥}{⑥}$, $\frac{⑥}{⑦}$, $\frac{⑥}{⑧}$ sau $\frac{⑥}{⑫}$, $\frac{⑥}{⑬}$, $\frac{⑥}{⑭}$.

Scanned with OKEN Scanner

Schrödinger, *funcția de undă* ce descrie un anumit domeniu *energetic* și *spațial* în atom, un *orbital atomic* caracterizat printr-un grup de trei numere cuantice n, l și m. Numărul cuantic principal n (= 1, 2, 3 ... etc.) descrie dimensiunea relativă a orbitalilor atomici care cresc în volum odată cu valorile lui n; numărul cuantic secundar sau azimutal l (= 0, 1, 2 ... ... $n-1$) le redă forma spațială, iar m ($= 2l + 1$) numărul cuantic magnetic — orientarea spațială a orbitalilor în atom.

Ecuația lui Schrödinger — scrisă aici în coordinate polare * — (vezi fig. 1)

$$\frac{\delta}{\delta r}\left(r^2 \frac{\delta \psi}{\delta r}\right) + \frac{1}{\sin\theta}\frac{\delta}{\delta\theta}\left(\sin\theta \frac{\delta\psi}{\delta\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\delta^2\psi}{\delta\varphi^2} + \frac{8\pi^2 m r^2}{h^2}(E - V)\psi = 0$$

r = distanța de la origine, V = energia potențială.

θ = unghi polar,

φ = unghi azimutal, $x = r \sin\theta \cos\varphi$

ψ = funcție de undă, $y = r \sin\theta \sin\varphi$

E = energia totală, $z = r \cos\theta$

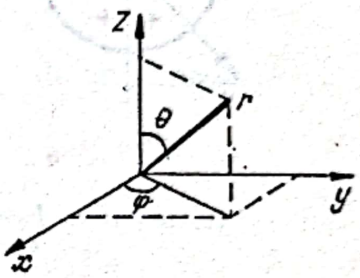


Fig.1. — Relația între coordinatele polare și cele carteziene.

admite ca soluții, *funcții proprii*, (vezi și [828]) n^2 valori întrucît numărul cuantic principal n este compatibil cu n^2 stări energetice ale electronului în atom (redate de ultimul termen). Dacă de pildă $n = 1$ (și $n^2 = 1$), rezultă o singură soluție pentru ψ și anume :

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\sqrt{\left(\frac{Z}{a_0}\right)^3} \cdot \frac{1}{e^{Zr/a_0}}, \qquad Z = 1 \text{ pentru H},$$

$$a_0 = 0{,}529 \text{ Å}.$$

Se observă că o astfel de soluție este o ecuație exponențială, independentă de unghiurile θ și φ, și care se anulează pentru $r = \infty$, dar practic chiar la $r \geqslant 10\, a_0$.

Dacă se reprezintă grafic această exponențială (primii doi factori constituie o constantă c) pe ordonată se vor purta valorile funcției ψ, care reprezintă mărimea fizică a elongației undei staționare și care în origine are valoarea C amplitudinea undei staționare. Elongația scade cu distanța r de la origine (fig. 2).

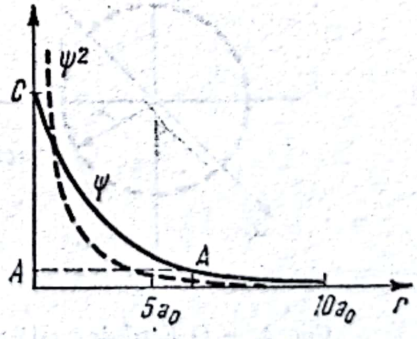
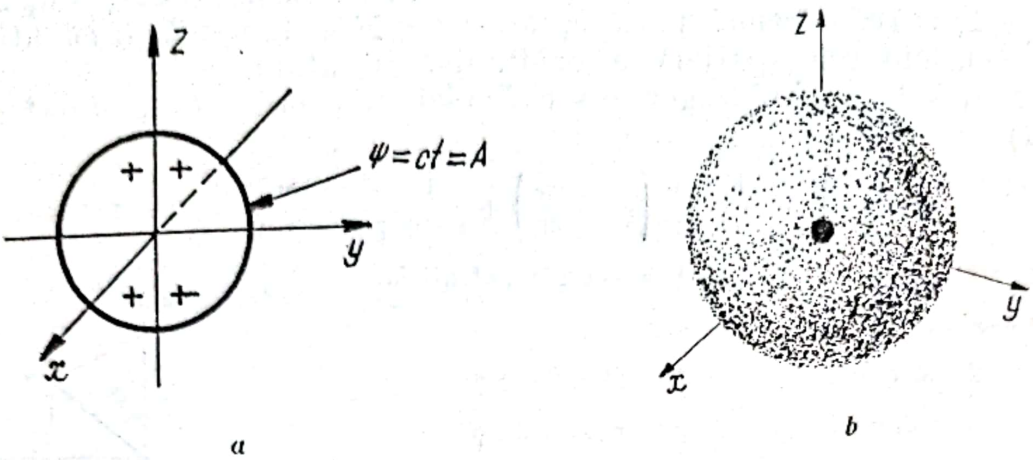


Fig. 2. — Reprezentarea funcției $\psi(r)$ (—) și a funcției $\psi^2(r)$ (— — —).

Unda staționară sferică a electronului în jurul protonului nu este limitată teoretic așa că nu atribuim atomului izolat o rază precisă. Practic considerăm totuși că atomul este limitat la suprafața unei sfere, pentru

* Folosim pentru axele de referință denumirea de coordinate (în loc de coordonate) în intenția de a utiliza unitar terminologia de bază a chimiei *coordinative*.

care $\psi = \text{const} = A$, suprafață dincolo de care funcția de undă este neglijabilă. Conturul astfel delimitat îl numim *orbital atomic*. Dacă el este caracterizat prin valorile $n=1$, $l=0$ și $m=0$ se numește orbital 1*s* (fig. 3).

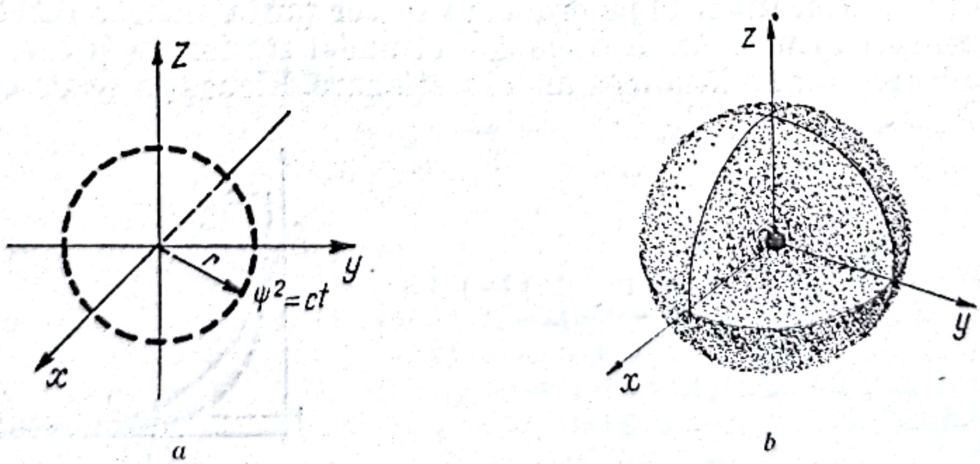


a *b*

Fig. 3. — Orbital atomic 1*s*,
a — Secțiune centrală; *b* — Vedere.

Semnul + în interiorul sferei arată că toate punctele din sferă sînt pentru unda staționară *în concordanță de fază*. Pătratul funcției de undă ψ^2 redat punctat în graficul din figura 2, redă *probabilitatea* ca electronul să se găsească într-un element de volum în spațiul din jurul nucleului.

Întrucît ψ^2 ca și ψ este constant pe o suprafață sferică, se definește densitatea de probabilitate pe o peliculă sferică de grosime Δr, prin produsul $4\pi r^2 \cdot \Delta r\psi^2$ unde $4\pi r^2 \Delta r$ este volumul în care electronul se poate găsi. Astfel definită, *distribuția densității de sarcină a electronului*, sau a *norului electronic*, crește de la 0 (la origine cînd $r = 0$) la un maxim ca apoi să scadă pînă la o valoare neglijabilă. Acest contur limită ca și pentru orbi-



a *b*

Fig. 4. — O sferă de egală probabilitate ce include practic întregul nor electronic la $r = 3a_0$.
a — Secțiune centrală; *b* — Vederea unei secțiuni interne.

tal, reprezintă $\psi^2 = \text{constant}$, adică o suprafață de echiprobabilitate dincolo de care norul electronic este neglijat (fig. 4 și 5).

Scanned with OKEN Scanner

Soluţiile ecuaţiilor lui Schrödinger pentru $n = 2$ sînt în număr de 4 ($= n^2$) din care două sînt reale şi două imaginare. Soluţiile imaginare se pot transforma în soluţii reale prin anumite artificii de calcul (combinare liniară folosind formule de tip Euler).

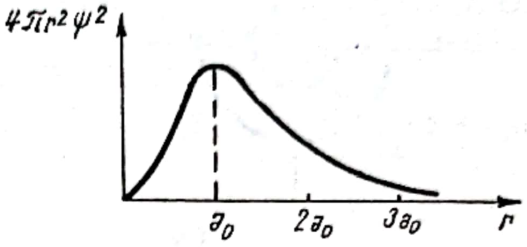


Fig. 5. — Densitatea de probabilitate pentru fiecare valoare a lui r. Pentru $r = a_0$ (rază Bohr) densitatea de probabilitate este maximă.

Dintre aceste soluţii una este independentă de unghiurile θ şi φ şi se numeşte orbital $2s$. Ea are ca expresie :

$$\psi_{2s} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \sqrt{\left(\frac{Z}{a_0}\right)^3} \cdot \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) \cdot \frac{1}{e^{Zr,2a_0}}; \quad Z=1 \text{ pentru H.}$$

Această soluţie este similară cu cea pentru orbitalul $1s$ însă prezintă particularitatea că ψ se anulează pentru o valoare finită a lui r şi anume dacă :

$$2 - \frac{r}{a_0} = 0$$

sau

$$r = 2a_0,$$

pentru atomul de hidrogen; ψ e pozitiv pentru $r < 2a_0$ şi e negativ pentru $r > 2a_0$. Prin urmare ψ schimbă de semn, ceea ce înseamnă că două puncte din spaţiul în care se înscrie ψ_{2s} dacă se află în regiuni cu semn schimbat sînt în *discordanţă de fază*. Suprafaţa sferică care le desparte, pentru care $\psi = 0$, este o *suprafaţă nodală* (fig. 6 şi 7).

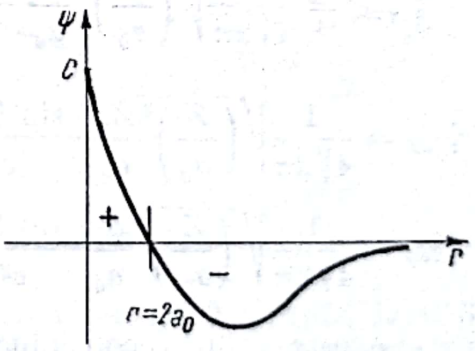
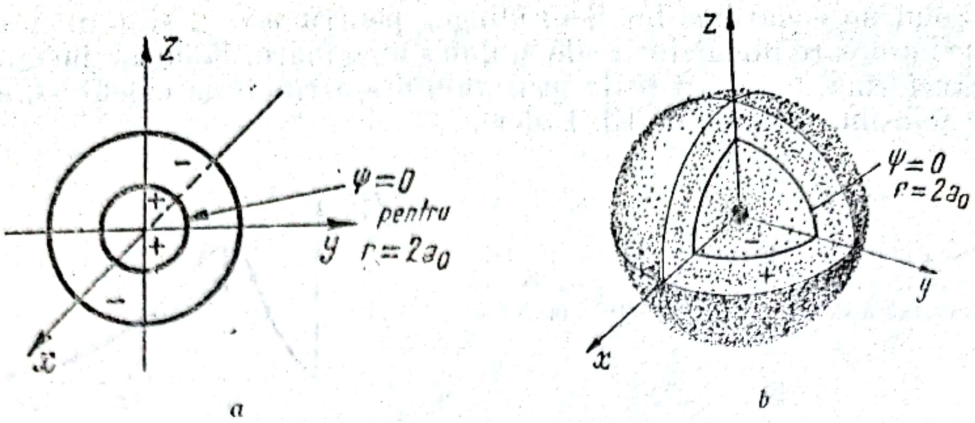


Fig. 6. — Variaţia lui ψ_{2s} în funcţie de r.

Densitatea de probabilitate este maximă în două sfere concentrice după cum rezultă din figurile 8 şi 9.



a b

Fig. 7. — Orbital 2s cu o suprafață sferică nodală internă.
a — Secțiune centrală; b — Schema unei secțiuni interne.

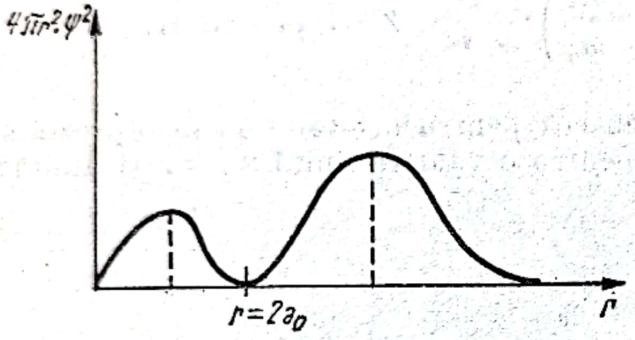


Fig. 8. — Densitatea de probabilitate înregistrînd două maxime pentru orbitalul 2s.

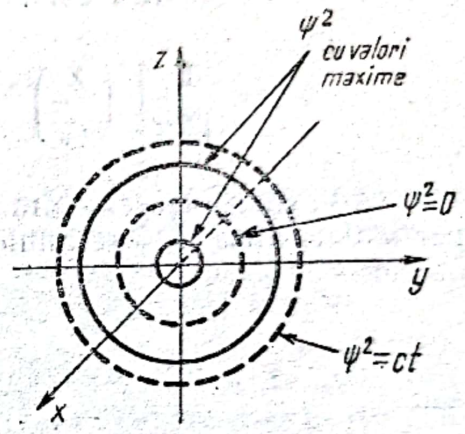


Fig. 9. — Secțiune centrală prin sfera cu densități electronice într-un orbital 2s

Celelalte trei soluții pentru $n = 2$ sînt unghiular dependente și dau cei trei orbitali $2p$, diferit orientați, avînd expresiile:

$$\psi_{2p_z} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\sqrt{\left(\frac{Z}{a_0}\right)^3}\frac{Zr}{a_0}\frac{\cos\theta}{e^{Zr/2a_0}}, \text{ dacă } n = 2,\ l = 1 \text{ și } m = 0,$$

$$\left.\begin{aligned}\psi_{2p_x} &= \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\sqrt{\left(\frac{Z}{a_0}\right)^3}\frac{Zr}{a_0}\frac{\sin\theta\cos\varphi}{e^{Zr/2a_0}}\\ \psi_{2p_y} &= \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\sqrt{\left(\frac{Z}{a_0}\right)^3}\frac{Zr}{a_0}\frac{\sin\theta\sin\varphi}{e^{Zr/2a_0}}\end{aligned}\right\}, \text{ dacă } n = 2,\ l=1 \text{ și } m=\pm 1.$$

Aceste soluții, conținînd pe r la numărător, se anulează pentru $r = 0$, ca și pentru $\cos\theta = 0$, deci pentru $\theta = \frac{\pi}{2}$, care reprezintă planul xOy ca *plan nodal* pentru orbitalul p_z, plan în care se anulează de ase-

menea ψ_{2p_z}, ψ_{2p_y} și ψ_{2p_x} se anulează de-a lungul axei Oz pentru care $\sin\theta = 0$ ($\theta = 0$). Orbitalul p_x își anulează expresia și pentru $\cos\varphi = 0$ $\left(\varphi = \frac{\pi}{2}\right)$ adică pentru acesta planul yOz este plan nodal iar pentru p_y este plan nodal planul xOz (întrucît $\sin\varphi = 0$ dacă $\varphi = 0$, de-a lungul axei Ox). Schimbarea de semn dincolo de planul nodal se datorește schimbării semnului funcției trigonometrice respective.

Reprezentarea grafică a acestor orbitali cît și a densităților de probabilitate este cea din figurile 10—13.

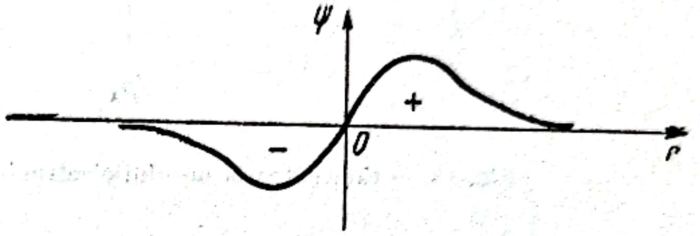


Fig. 10.—Variația ψ_p în funcției de r. $Or = Oz$ pentru $2p_z$; $Or = Ox$ pentru $2p_x$; $Or = Oy$ pentru $2p_y$.

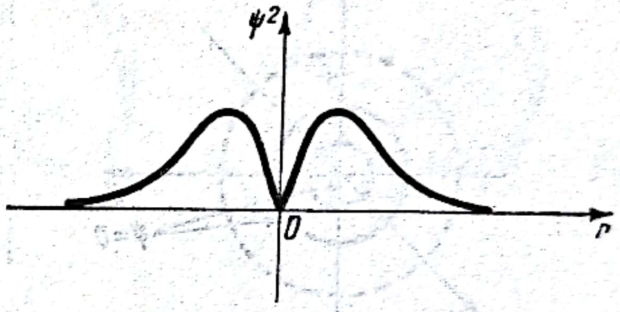


Fig. 11. — Densitatea de probabilitate a norului electronic $2p$, schematic.

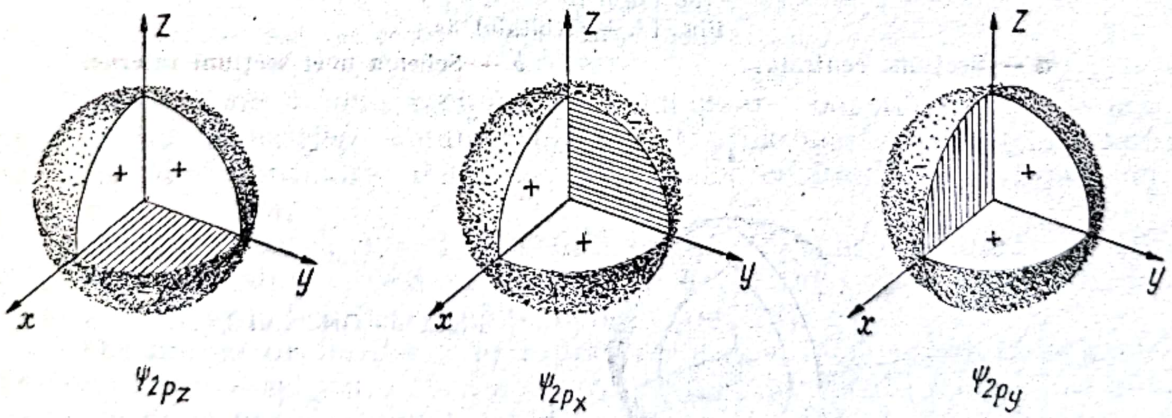


Fig. 12. — Variația ψ_p în funcție de unghiurile θ și φ. Haşurările reprezintă planurile nodale

Dacă numărul cuantic principal n este 3 rezultă 9 soluții: $3s$ și $3p$ ca și pentru orbitalii cu $n = 2$ și în plus 5 orbitali d diferit orientați în spațiu. Deosebirea față de orbitalii $2s$ și $2p$ o aduce pentru fiecare orbital cîte o suprafață nodală suplimentară; în general pentru un orbital cu număr cuantic principal n, revin $n - 1$ suprafețe nodale. Astfel orbitalul

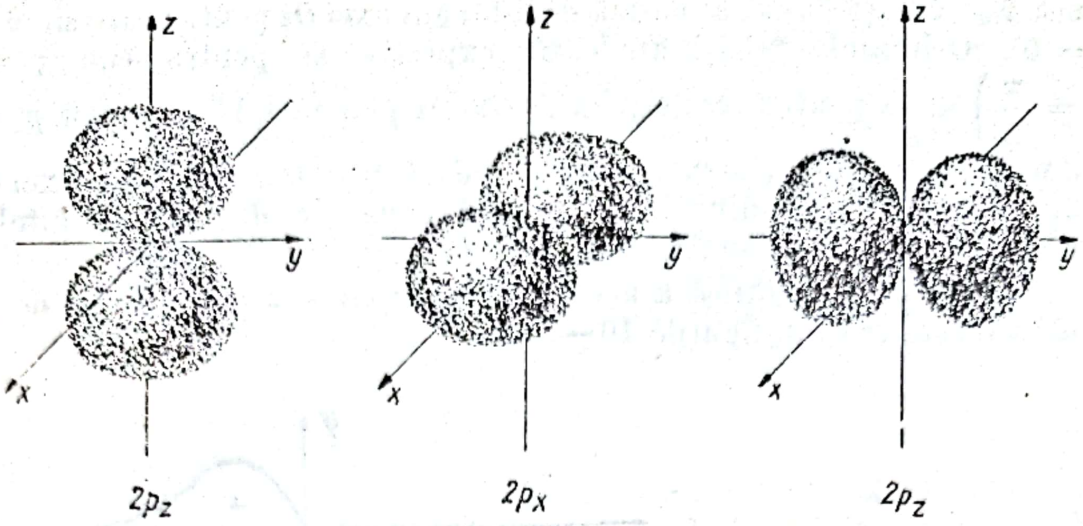


Fig. 13. — Concentrația norului electronic în orbitalii $2p$.

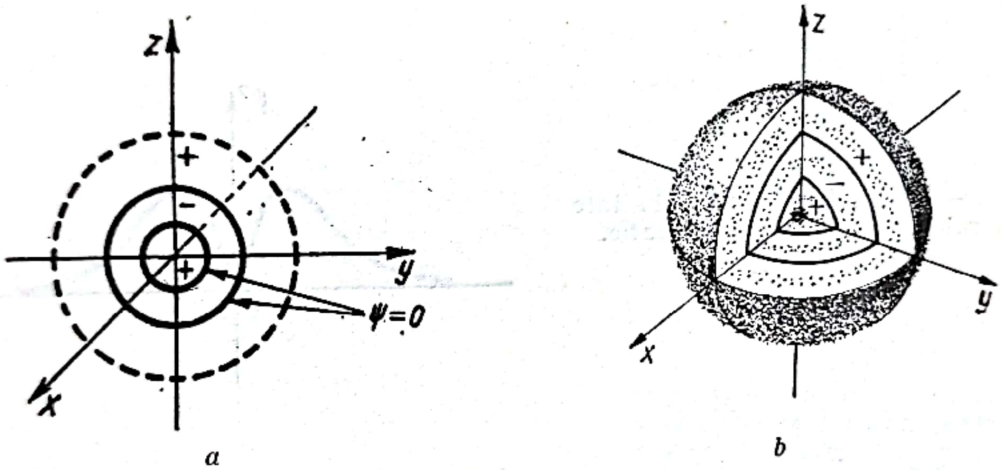


Fig. 14. — Orbitalul $3s$.
a — Secțiune centrală. *b* — Schema unei secțiuni interne.

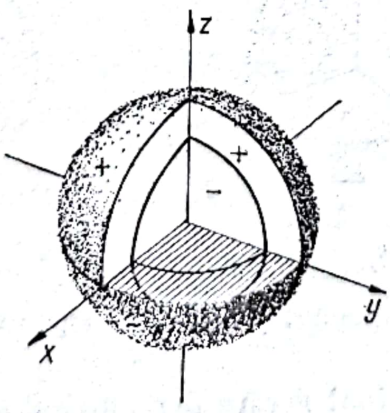


Fig. 15. — Orbitalul $3p_z$.

$3s$ dispune de 2 sfere nodale interne (fig. 14) (valorile particulare pentru r rezultă prin anularea unei expresii de gradul 2 în raport cu r). Orbitalii $3p$ dispun de cîte o suprafață nodală internă pe lîngă planul nodal extern (fig. 15).

Scanned with OKEN Scanner

Orbitalii $3d$ dispun de cîte două planuri nodale externe, fiind astfel formaţi din cîte 4 lobi (fig. 16). Orientarea în spaţiu a celor 5 orbitali d se descrie într-un sistem de axe de coordinate ca şi pentru orbitalii p.

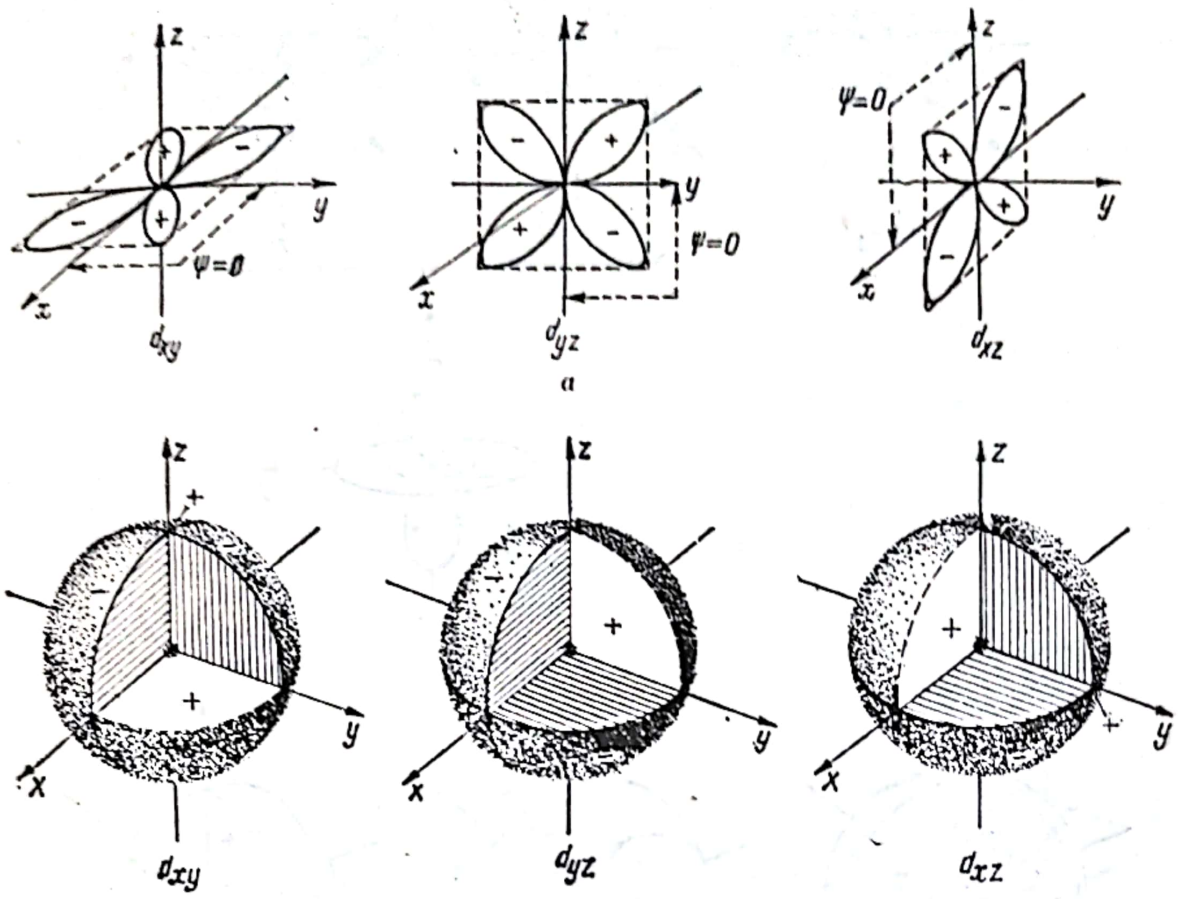


Fig. 16. — Orbitalii $3d_\varepsilon$.
a — Secţiune centrală; b — Schema unor secţiuni interne.

Axele celor 4 lobi, reciproc perpendiculare, constituie diagonalele unui pătrat de înscriere a unui orbital d. Poziţiile acestui pătrat în raport cu axele de coordinate definesc orientările orbitalilor d schiţate în figurile 16a şi 17a.

Soluţiile pentru $n = 4$ sînt mai complexe, sînt în număr de 16, şi anume orbitalul $4s$ + 3 orbitali $4p$ + 5 orbitali $4d$ + 7 orbitali $4f$, caracterizaţi prin cîte 3 suprafeţe nodale (fig. 18).

Orientarea orbitalilor f în raport cu sistemul de referinţă — axele de coordinate — se poate reda similar. De pildă, orbitalii f cubici se pot desemna după poziţia cubului lor de înscriere:

a) cubul pătruns de axe prin mijlocul feţelor conţine orbitalul f_{xyz} sau f_β;

b) cubul ce conţine pe f_β rotit cu 45° faţă de una din axele de coordinate duce la setul de 3 orbitali f_ε:

axa de rotire este Oz = orbitalul $f_{z(x^2-y^2)}$,
" " " Ox = " $f_{x(y^2-z^2)}$,
" " " Oy = " $f_{y(x^2-z^2)}$;

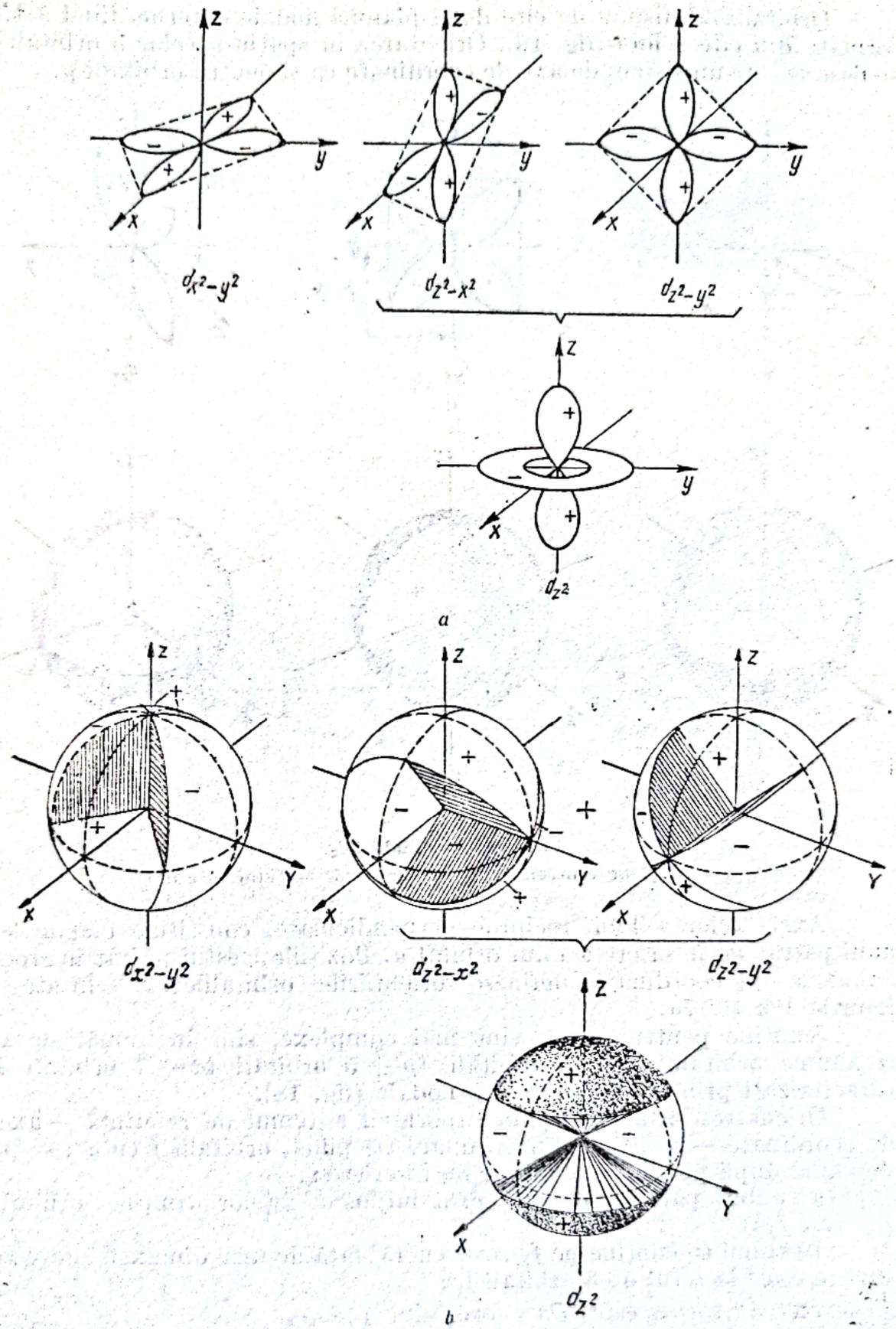
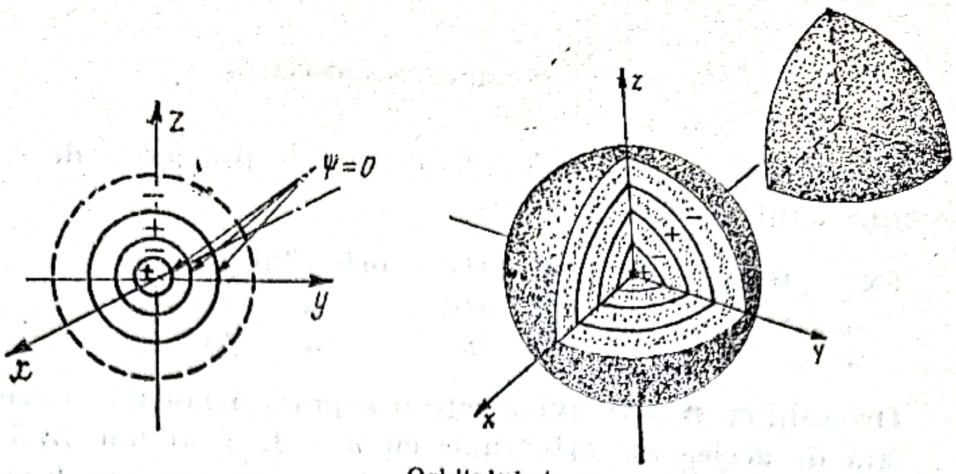
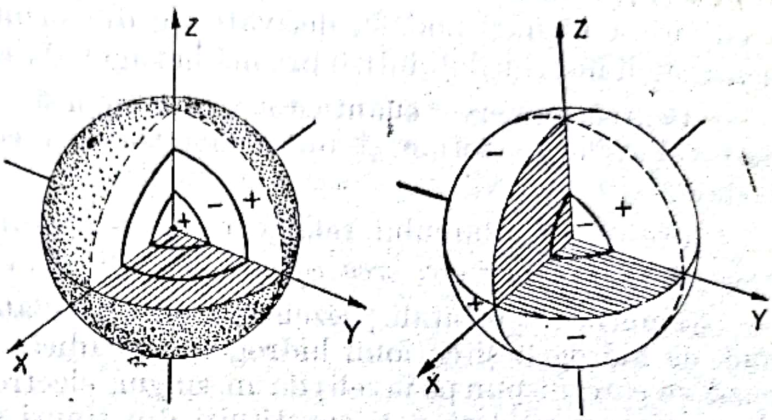


Fig. 17. — Orbitalii $3d_\gamma$.
a — Secţiune centrală ; *b* — Schema unor secţiuni interne.

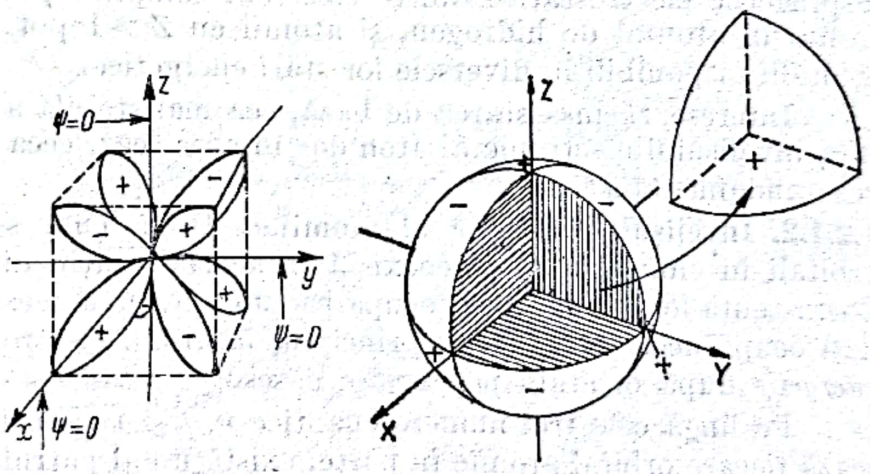
Scanned with OKEN Scanner



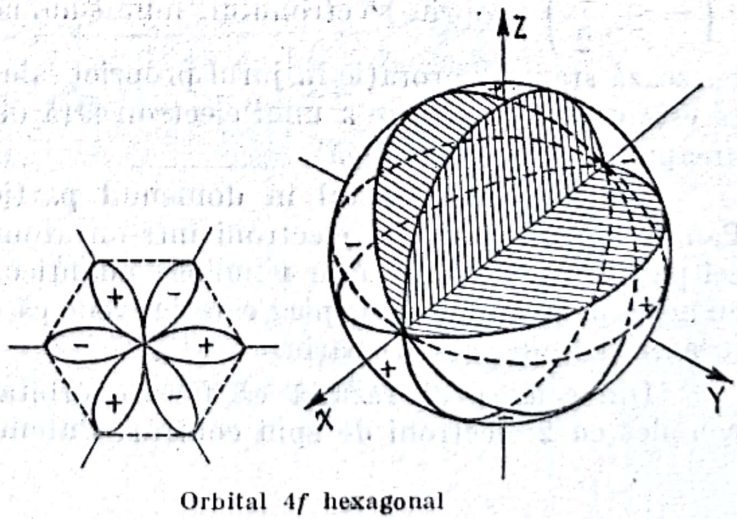
Orbitalul 4s



Orbitalul $4p_z$ Orbitalul $4d_{yz}$



Orbital 4f cubic ($4f_\beta$)



Orbital 4f hexagonal

Fig. 18. — Tipuri de orbitali entru $n = 4$.

Scanned with OKEN Scanner

c) o axă ternară a cubului este una din axele de coordinate ce definește setul de 3 orbitali f_δ:

axa ternară este axa Ox = orbitalul f_{x^3},
„ „ „ „ Oy = „ f_{y^3},
„ „ „ „ Oz = „ f_{z^3}.

Orbitalii cu $n = 5$, avînd cîte o suprafață nodală internă suplimentară față de acelea ale orbitalilor cu $n = 4$, și anume față de orbitalii s, p, d și f, urmează că la acest număr cuantic mai există 9 orbitali de tip g cu cîte 4 planuri nodale, derivate fie din orbitalii f cubici, fie din cei hexagonali inscriptibili într-o prismă hexagonală respectiv într-un octagon.

Pentru numerele cuantice $n = 6$ și apoi $n = 7$ orbitalii prezintă cele mai voluminoase forme și în același timp și cele mai multe suprafețe nodale.

Creșterea volumului relativ ca și a suprafețelor nodale reprezintă ceea ce se numește *creșterea caracterului difuz* al orbitalilor.

Tipurile de orbitali prezentate sînt calculate și schițate pentru atomul de hidrogen și cationii hidrogenoizi, adică cei cu $(Z - 1)$ sarcini pozitive care dispun pe înveliș de un singur electron. Atomii cu mai mulți electroni se consideră a fi constituiți din tipuri similare de orbitali, deși respingerile electrostatice dintre electroni complică problema. Ca și electronul în atomul de hidrogen, și atomii cu $Z > 1$ pot ocupa oricare din orbitalii disponibili în diversele lor stări energetice.

Interesează însă starea de bază, cea mai stabilă a atomilor și structura învelișului electronic al atomilor în acest caz, ceea ce reprezintă starea fundamentală a lor.

1.2.1.2. Învelișul electronic al atomilor. După cum s-a văzut, diverșii orbitali în cîmpul nuclear coexistă în același spațiu din jurul nucleului. Coexistența lor face posibilă ocuparea cu electroni a acestora. Prin urmare deși ocupă același spațiu, în principiu, în atom, electronii se diferențiază *energetic* după orbitalii pe care se găsesc.

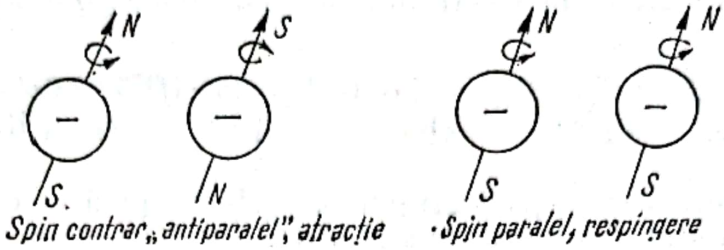
Pe lîngă cele trei numere cuantice n, l și m, setul cărora caracterizează fiecare orbital atomic în parte, există un al patrulea număr cuantic, $s \left(= \pm \frac{1}{2} \right)$ propriu electronului, numit număr cuantic de spin ce caracterizează starea de rotație în jurul propriei sale axe (de fapt putem spune că este o particularizare a unui electron față de „perechea sa" ca și mîna dreaptă față de cea stîngă).

Un principiu general în domeniul particulelor subatomice, al lui Pauli, statutează că doi electroni într-un atom trebuie să difere între ei cel puțin prin unul din cele 4 numere cuantice. Este un principiu similar cu acela la scară macroscopică care prevede că două obiecte nu pot ocupa în același timp același spațiu.

Din cele spuse rezultă că fiecare orbital atomic poate fi ocupat complet cu 2 electroni de spin contrar. Putem înțelege acest lucru dacă

Scanned with OKEN Scanner

ne imaginăm rotaţia a doi electroni care generează un cîmp magnetic prin care ei se pot atrage sau respinge :



Ocuparea orbitalilor atomici cu electroni este în funcţie de Z, numărul de sarcini pozitive ale nucleului atomic. Intensitatea acestui cîmp permite ocuparea primelor Z „locuri disponibile", energetic cele mai convenabile, orbitalii atomici cei mai stabili. Stabilitatea lor scade pe măsură ce n creşte şi, în limitele lui, pe măsură ce l creşte (m, în general, este neglijat energetic la acest grad de aproximare).

Această constatare este valabilă pentru orbitalii atomici „interiori" deja completaţi. Pentru orbitalii în curs de completare, cei mai „periferici" din atom, la completare aceştia ascultă de o regulă empirică care spune că succesiunea energetică de completare este aceea dată de suma $n + l$. Pentru aceeaşi valoare a sumei, ordinea de completare preferă acea sumă pentru care n are valoare mai mică. Schematic această regulă se redă şi

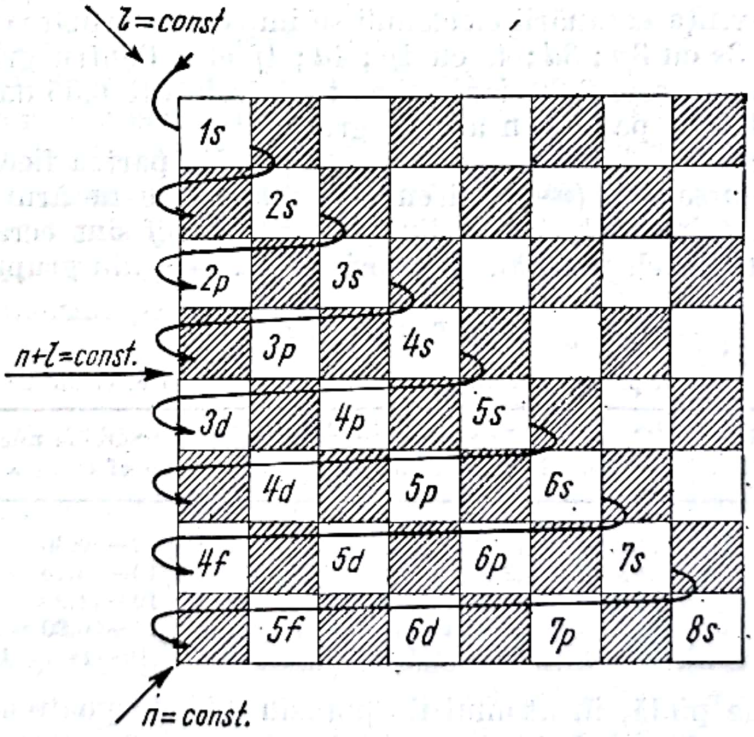


Fig. 19. — Succesiunea nivelelor energetice în atom (N. Goldanski).

sub forma regulei tablei de şah (N. Goldanski). Succesiunea după regula $n + l$ se înscrie în cîmpurile albe ale tablei de şah sub diagonală, ordinea în care orbitalii urmează să se completeze cu electroni fiind dată de săgeată (ordinea citirii curente, (fig. 19).

Scanned with OKEN Scanner

Ştiind că orbitalii s pot fi ocupaţi cu 2 electroni, orbitalii p (trei la număr) cu cel mult 6 electroni, orbitalii d (5 în total) cu 10 electroni şi orbitalii f cu $2.7 = 14$ electroni, succesiunea de completare este dată de şirul :

$$\underset{{}_{2}\mathrm{He}}{1s^2}\,|\,\underset{{}_{10}\mathrm{Ne}}{2s^2 2p^6}\,|\,\underset{{}_{18}\mathrm{Ar}}{3s^2 3p^6}\,|\,\underset{{}_{36}\mathrm{Kr}}{4s^2 3d^{10} 4p^6}\,|\,\underset{{}_{54}\mathrm{Xe}}{5s^2 4d^{10} 5p^6}\,|\,\underset{{}_{86}\mathrm{Rn}}{6s^2 4f^{14} 5d^{10}\ 6p^6}\,|\,7s^2 5f^{14} 6d^3$$

Liniile verticale despart grupuri de orbitali pînă la care se completează învelişul atomic pentru un gaz inert.

Precum s-a mai spus, electronii din interiorul învelişului se succed după n şi în cadrul acestuia după l, deci pentru ${}_{86}\mathrm{Rn}$, de pildă, configuraţia corectă este :

$$1s^2\ 2s^2 2p^6\ 3s^2 3p^6 3d^{10}\ 4s^2 4p^6\ d^{10} 4f^{14}\ 5s^2 5p^6 5d^{10}\ 6s^2 6p^6$$

La întrebarea de ce există aceste deosebiri şi regrupări ulterioare ale nivelelor de energie, răspunde conceptul ecranării diferite a orbitalilor de simetrii diferite. Electronii interiori au diferite efecte de acoperire a sarcinii centrale pozitive asupra orbitalilor ce se ocupă cu electroni, în funcţie de simetriile acestora (determinate de l). Potrivit unor reguli, ale lui Slater, se pot calcula *constante de ecranare* pentru oricare electron al unui atom. Aceste reguli sînt :

1) se neglijează contribuţia la ecranare a electronilor cu număr cuantic principal mai mare decît al electronului considerat ;

2) în privinţa ecranării electronii se împart în următoarele grupuri : $1s$; $2s$ cu $2p$; $3s$ cu $3p$; $3d$; $4s$ cu $4p$; $4d$; $4f$ etc. Pentru grupul $1s$ constanta de ecranare este 0,30, iar pentru toate celelalte 0,35 dacă şi electronul considerat face parte din acelaşi grup ;

3) electronii s şi p sînt ecranaţi cu 0,85 din partea fiecărui electron dintr-un *strat precedent* $(n-1)$ şi cu 1,00 din partea fiecărui electron din straturile mai adînci. Electronii din grupurile d şi f sînt ecranaţi cu 1,00 din partea tuturor electronilor interiori inclusiv cei din grupul precedent.

TABELUL 1

Sarcina nucleară efectivă pentru electronii interiori şi pentru un electron $4s^1$ ($3d^1$) la potasiu

Electronii grupului de ecranare	Efectul total de ecranare σ asupra unui electron din grup	Sarcina nucleară efectivă $Z - \sigma$
$1s^2$	1.0,30	19 − 0,30 = 18,70
$2s^2$ şi $2p^6$	2.0,85+7.0,35	19 − 4,15 = 14,85
$3s^2$ şi $3p^6$	2.1,00+8.0,85+7.0,35	19 − 11,25 = 7,75
$4s^1$	2.1,00+8.1,00+8.0,85	19 − 16,80 = 2,20
$(3d^1)$	(2.1,00+8.1,00+8.1,00)	(19 − 18 = 1,00)

Astfel, de pildă, în atomul de potasiu ${}_{19}\mathrm{K}$, se poate calcula cu ce sarcină nucleară pozitivă este atras un electron, ţinînd seama de ecranarea produsă de ceilalţi electroni :

$${}_{19}\mathrm{K} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$$

Se observă din tabelul 1 că sarcina nucleară efectivă este mai mare pentru un electron $4s^1$ al potasiului decît pentru un electron $3d^1$, din care

Scanned with OKEN Scanner

cauză se ocupă orbitalul $4s$ şi nu $3d$. Făcînd un calcul similar pentru Sc şi V, de pildă, obţinem pentru electronii exteriori următoarele constante de ecranare şi sarcini nucleare efective :

$_{21}Sc$			$_{23}V$		
	σ	$Z-\sigma$		σ	$Z-\sigma$
$4s^2$	18	3	$4s^2$	19,70	3,30
$3d^1$	18	3	$3d^3$	18,70	4,30

La scandiu se constată ecranarea egală a electronilor $4s$ şi $3d$ iar la vanadiu, cel de-al 23-lea electron care este cel de-al treilea pe $3d$ este ecranat mai slab decît electronii $4s$ ceea ce înseamnă că este mai strîns legat de nucleu, fapt care explică şi bivalenţa acestui element, ionului $V^{2\oplus}$ atribuindu-i-se configuraţia $3d^3$.

Din aceste exemple reiese faptul deosebit de important pentru chimie că atomii nu-şi au sarcina nucleară acoperită complet, ecranată pe deplin, ceea ce permite „legarea" lor de alţi atomi. Atomii gazelor inerte, cei mai bine ecranaţi, posedă şi ei capacitatea de a se lega între ei, în condiţii energetice suficient de joase, cînd pot trece în faze condensate, ceea ce demonstrează interacţiunea dintre ei.

Configuraţiile electronice ale atomilor izolaţi sînt efective numai în cazul gazelor inerte. Atomii tuturor celorlalte elemente se află cu învelişul electronic exterior *alterat*, *modificat*, întrucît ei se află legaţi unii de alţii, într-un fel sau altul. Totuşi li se atribuie configuraţii electronice, pe baza unor date experimentale, în special spectroscopice, care ar corespunde stării fundamentale pentru *atomii izolaţi* aşa cum sînt trecuţi în tabelul 2.

Alte detalii ale configuraţiei electronice a atomilor se pot găsi în [828].

Comportamentul chimic al elementelor se poate explica pe baza acestor configuraţii electronice. Însăşi clasificarea elementelor este bazată pe configuraţia electronică a atomilor lor. Completarea periodică a învelişului cu electroni pe orbitali de simetriile s, p, d şi f permite împărţirea lor în „4 blocuri" după cum electronul cel din urmă din atom, al Z-lea, ocupă un orbital s, p, d sau f. Acest electron, al Z-lea, numit *electron distinctiv*, determină poziţia căsuţei elementului în sistemul periodic. Dacă electronul distinctiv este primul pe un orbital s, elementul respectiv îşi are căsuţa în grupa I A a sistemului periodic, perioada corespunzînd numărului cuantic principal n al orbitalului s respectiv. Dacă electronul distinctiv este cel de al doilea electron s pe stratul n atunci căsuţa elementului se află la intersecţia perioadei n cu grupa II A. Împreună, cele două grupe de început constituie clasa sau blocul elementelor s alcătuite din 7 serii a cîte 2 elemente ($_2He$ este plasat în grupa 0 întrucît e gaz inert).

Scanned with OKEN Scanner

TABELUL 2

Configuraţii electronice ale atomilor în stare fundamentală

Nr. de ordine Z	Numele elementului	Simbol	Masă atomică medie $\bar{M}$	Secţiune eficace medie $\bar{\sigma}$	Numerele de masă A ale izotopilor cunoscuţi 1970	Configuraţia electronică	Simbolul stării fundamentale
1	Hidrogen	H	1,00797	0,33	1–3	$1s^1$	$^2S_{1/2}$
2	Heliu	He	4,0026	7.10^{-3}	3–8	$1s^2$ = [He]	$^1S_0$
3	Litiu	Li	6,939	71	4–11	[He] $2s^1$	$^1S_0$
4	Beriliu	Be	9,0122	$1{,}0.10^{-2}$	6–12	[He] $2s^2$	$^2S_{1/2}$
5	Bor	B	10,811	759	7–15	[He] $2s^22p^1$	$^2P_{1/2}$
6	Carbon	C	12,01115	$3{,}7.10^{-3}$	9–17	[He] $2s^22p^2$	$^3P_0$
7	Nitrogen-Azot	N	14,0067	1,9	12–19	[He] $2s^22p^3$	$^4S_{3/2}$
8	Oxigen	O	15,9994	$\leqslant 2.10^{-4}$	13–21	[He] $2s^22p^4$	$^3P_2$
9	Fluor	F	18,9984	9.10^{-3}	16–22	[He] $2s^22p^5$	$^2P_{3/2}$
10	Neon	Ne	20,183	$3{,}5.10^{-2}$	17–24	[He] $2s^22p^6$ [= Ne]	$^1S_0$
11	Natriu-Sodiu	Na	22,9898	0,53	19–27	[Ne] $3s^1$	$^2S_{1/2}$
12	Magneziu	Mg	24,312	$6{,}3.10^{-2}$	20–28	[Ne] $3s^2$	$^1S_0$
13	Aluminiu	Al	26,9813	0,23	23–30	[Ne] $3s^23p^1$	$^2P_{1/2}$
14	Siliciu	Si	28,086	0,16	25–32	[Ne] $3s^23p^2$	$^3P_0$
15	Fosfor	P	30,9738	0,20	28–34	[Ne] $3s^23p^3$	$^4S_{3/2}$
16	Sulf	S	32,064	0,52	29–38	[Ne] $3s^23p^4$	$^3P_2$
17	Clor	Cl	35,453	34	32–40	[Ne] $3s^23p^5$	$^2P_{1/2}$
18	Argon	Ar	39,948	0,63	33–43	[Ne] $3s^23p^6$ [= Ar]	$^1S_0$
19	Kaliu-Potasiu	K	39,102	2,1	36–47	[Ar] $4s^1$	$^2S_{1/2}$
20	Calciu	Ca	40,08	43	37–50	[Ar] $4s^2$	$^1S_0$
21	Scandiu	Sc	44,956	23	40–51	[Ar] $4s^23d^1$	$^2D_{3/2}$
22	Titan	Ti	47,90	5,8	41–52	[Ar] $4s^23d^2$	$^3F_2$
23	Vanadiu	V	50,942	4,9	45–54	[Ar] $4s^23d^3$	$^4F_{3/2}$
24	Crom	Cr	51,996	3,1	46–56	[Ar] $4s^13d^5$	$^7S_3$
25	Mangan	Mn	54,9380	13,3	50–58	[Ar] $4s^23d^5$	$^6S_{5/2}$
26	Fier	Fe	55,847	2,6	52–61	[Ar] $4s^23d^6$	$^5D_4$
27	Cobalt	Co	58,9332	37	54–64	[Ar] $4s^23d^7$	$^4F_{9/2}$
28	Nichel	Ni	58,71	4,6	56–67	[Ar] $4s^23d^8$	$^3F_4$
29	Cupru	Cu	63,54	3,8	58–69	[Ar] $4s^13d^{10}$	$^2S_{1/2}$
30	Zinc	Zn	65,37	1,10	60–72	[Ar] $4s^23d^{10}$	$^1S_0$
31	Galiu	Ga	69,72	3,0	63–78	[Ar] $4s^23d^{10}\,4p^1$	$^2P_{1/2}$
32	Germaniu	Ge	72,59	2,4	65–79	[Ar] $4s^23d^{10}\,4p^2$	$^3P_0$
33	Arsen	As	74,9216	4,3	68–87	[Ar] $4s^23d^{10}\,4p^3$	$^4S_{3/2}$
34	Selen	Se	78,96	12	70–87	[Ar] $4s^23d^{10}\,4p^4$	$^3P_2$
35	Brom	Br	79,909	6,7	70,74–90	[Ar] $4s^23d^{10}\,4p^5$	$^2P_{3/2}$
36	Kripton	Kr	83,80	31	74–95	[Ar] $4s^23d^{10}\,4p^6$ [=Kr]	$^1S_0$
37	Rubidiu	Rb	85,47	0,73	77–97	[Kr] $5s^1$	$^2S_{1/2}$
38	Stronţiu	Sr	87,62	1,3	80–97	[Kr] $5s^2$	$^1S_0$
39	Ytriu	Y	88,905	1,3	82–97,99	[Kr] $5s^24d^1$	$^2D_{3/2}$
40	Zirconiu	Zr	91,22	0,18	81–101	[Kr] $5s^24d^2$	$^3F_2$
41	Niobiu	Nb	92,906	1,1	87–101	[Kr] $5s^14d^4$	$^6D_{1/2}$
42	Molibden	Mo	95,94	2,7	88–106	[Kr] $5s^14d^5$	$^7S_3$
43	Tehneţiu	Tc	99	22	92–108	[Kr] $5s^24d^5$	$^6S_{5/2}$
44	Ruteniu	Ru	101,07	2,5	93–109	[Kr] $5s^14d^7$	$^5F_5$
45	Rodiu	Rh	102,905	150	95–110	[Kr] $5s^14d^8$	$^4F_{9/2}$
46	Paladiu	Pd	106,4	8	98–118	[Kr] $5s^04d^{10}$	$^1S_0$
47	Argint	Ag	107,870	63	99–119	[Kr] $5s^14d^{10}$	$^2S_{1/2}$
48	Cadmiu	Cd	112,40	2500	101–121	[Kr $5s^24d^{10}$	$^1S_0$
49	Indiu	In	114,82	194	106–125	[Kr] $5s^24d^{10}\,5p^1$	$^2P_{3/2}$
50	Staniu	Sn	118,69	0,63	108–133	[Kr] $5s^24d^{10}\,5p^2$	$^3P_0$
51	Stibiu-Antimoniu	Sb	121,75	5	112–135	[Kr] $5s^24d^{10}\,5p^3$	$^4S_{3/2}$

Scanned with OKEN Scanner

TABELUL 2 (continuare)

Nr. de ordine Z	Numele elementului	Simbol	Masă atomică medie $\overline{M}$	Secțiune eficace medie $\bar{\sigma}$	Numerele de masă A ale izotopilor cunoscuți 1970	Configurația electronică	Simbolul stării fundamentale
52	Telur	Te	127,60	4,7	107—109 111, 114—136	[Kr] $5s^24d^{10}\ 5p^4$	$^3P_2$
53	Iod	I	126,9044	6,4	115—140	[Kr] $5s^24d^{10}\ 5p^5$	$^2P_{3/2}$
54	Xenon	Xe	131,30	35	115—144	[Kr] $5s^24d^{10}\ 5p^6$ [=Xe]	$^1S_0$
55	Cesiu	Cs	132,905	31	120—144	[Xe] $6s^1$	$^2S_{1/2}$
56	Bariu	Ba	137,34	1,2	122—144	[Xe] $6s^2$	$^1S_0$
57	Lantan	La	138,91	8,9	124, ?125, 126—144	[Xe] $6s^25d^1$	$^2D_{3/2}$
58	Ceriu	Ce	140,12	0,6	129—148	[Xe] $6s^24f^2$	$^3H_4$
59	Praseodim	Pr	140,907	12	134—149	[Xe] $6s^24f^3$	$^4I_{9/2}$
60	Neodim	Nd	144,24	50	135—152	[Xe] $6s^24f^4$	$^5I_4$
61	Prometiu	Pm	—	—	139—154	[Xe] $6s^24f^5$	$^6H_{5/2}$
62	Samariu	Sm	150,35	5800	140—157	[Xe] $6s^24f^6$	$^7F_0$
63	Europiu	Eu	151,96	4300	142—160	[Xe] $6s^24f^7$	$^8S_{7/2}$
64	Gadoliniu	Gd	157,25	46000	144—162	[Xe] $6s^24f^75d^1$	$^9D_2$
65	Terbiu	Tb	158,924	46	147—164	[Xe] $6s^24f^9$	$^6H_{15/2}$
66	Disprosiu	Dy	162,50	960	149—167	[Xe] $6s^24^{10}$	$^5I_8$
67	Holmiu	Ho	164,930	64	150—170	[Xe] $6s^24f^{11}$	$^4I_{15/2}$
68	Erbiu	Er	167,26	170	152—173	[Xe] $6s^24f^{12}$	$^3H_6$
69	Tuliu	Tm	168,934	125	153, 154, 161—176	[Xe] $6s^24f^{13}$	$^2F_{7/2}$
70	Iterbiu	Yb	173,04	37	154, 155, 162—177	[Xe] $6s^24f^{14}$	$^2F_{7/2}$ $^1S_0$
71	Lutețiu	Lu	174,97	80	155, 156, 167—180	[Xe] $6s^24f^{14}$ [Xe] $6s^24f^{14}5d^1$	$^1S_0$ $^2D_{3/2}$
72	Hafniu	Hf	178,49	105	157, 158, 168—183	[Xe] $6s^24f^{14}5d^2$	$^3F_2$
73	Tantal	Ta	180,948	21	172—186	[Xe] $6s^24f^{14}5d^3$	$^4F_{3/2}$
74	Wolfram Tungsten	W	183,85	19	173—189	[Xe] $6s^24f^{14}5d^4$	$^5D_0$
75	Reniu	Re	186,2	85	175—192	[Xe] $6s^24f^{14}5d^5$	$^6S_{5/2}$
76	Osmiu	Os	190,2	15	176, 178—195	[Xe] $6s^24f^{14}5d^6$	$^5D_4$
77	Iridiu	Ir	192,2	460	171, 177 181—198	[Xe] $6s^24f^{14}5d^7$	$^4F_{9/2}$
78	Platin	Pt	195,09	10	173—201	[Xe] $6s^14f^{14}5d^9$	$^3D_3$
79	Aur	Au	196,967	99	177—179 181, 183—204	[Xe] $6s^14f^{14}5d^{10}$	$^2S_{1/2}$
80	Hidrargir Mercur	Hg	200,59	360	179—206	[Xe] $6s^24f^{14}5d^{10}$	$^1S_0$
81	Taliu	Tl	204,37	3,3	191—210	[Xe] $6s^24f^{14}5d^{10}6p^1$	$^2P_{1/2}$
82	Plumb	Pb	207,19	0,17	188—192 194—214	[Xe] $6s^24f^{14}5d^{10}6p^2$	$^3P_0$
83	Bismut	Bi	208,980	$3{,}4.10^{-2}$	190—215	[Xe] $6s^24f^{14}5d^{10}6p^3$	$^4S_{3/2}$
84	Poloniu	Po	210	—	192—218	[Xe] $6s^24f^{14}5d^{10}\ 6p^4$	$^3P_2$
85	Astatin	At	—	—	194—219	[Xe] $6s^24f^{14}5d^{10}\ 6p^5$	$^2P_{3/2}$

Scanned with OKEN Scanner

TABELUL 2 (continuare)

Nr. de ordine Z	Numele elementului	Simbol	Masă atomică medie $\overline{M}$	Secţiune eficace medie $\bar{\sigma}$	Numele de masă A ale izotopilor cunoscuţi 1970	Configuraţie electronică	Simbolul stării fundamentale
86	Radon	Rn	222	—	200—224	[Xe] $6s^2\,4f^{14}5d^{10}6p^6$ [=Rn]	$^1S_0$
87	Franciu	Fr	—	—	203—226	[Rn] $7s^1$	$^2S_{1/2}$
88	Radiu	Ra	226	20	206—230	[Rn] $7s^2$	$^1S_0$
89	Actiniu	Ac	227	800	209—216 218—231	[Rn] $7s^26d^1$	$^2D_{3/2}$
90	Toriu	Th	232,038	7,5	213—217 220—235	[Rn] $7s^26d^2$	$^3F_2$
91	Protactiniu	Pa	231	210	224—238	[Rn] $7s^26d^3$ ($7s^26d^15f^2$)	$^4F_{3/2}$ $^4K_{11/2}$
92	Uraniu	U	238,03	3,4; $\bar{\sigma}_f$=4,2	227—241	[Rn] $7s^26d^15f^3$	$^5L_6$
93	Neptuniu	Np	237	170; $\bar{\sigma}_f$= $1{,}9\cdot10^{-2}$	227—241	[Rn] $7s^26d^15f^4$	$^6L_{11/2}$
94	Plutoniu	Pu	239	270; $\bar{\sigma}_f$= 740	232—246	[Rn] $7s^25f^6$	$^7F_0$
95	Americiu	Am	—	—	232—234 237—247	[Rn] $7s^25f^7$	$^8S_{7/2}$
96	Curiu	Cm	—	—	238—250 252,	[Rn] $7s^26d^15f^7$	$^9D_2$
97	Berkeliu	Bk	—	—	243—251	[Rn] $7s^26d^15f^8$ ($7s^25f^9$)	$^8H_{17/2}$ $^6H_{15/2}$
98	Californiu	Cf	—	—	240—254	[Rn] $7s^25f^{10}$	$^5I_8$
99	Einsteiniu	Es	—	—	243—257	[Rn] $7s^25f^{11}$	$^4I_{15/2}$
100	Fermiu	Fm	—	—	244—258	[Rn] $7s^25f^{12}$	$^3H_6$
101	Mendeleeviu	Md	—	—	248—252 254—258	[Rn] $7s^25f^{13}$	$^2F_{7/2}$
102	Nobeliu	No	—	—	251—257	[Rn] $7s^25f^{14}$	$^1S_0$
103	Laurenţiu	Lu	—	—	255—260	[Rn] $7s^26d^15f^{14}$	$^2D_{3/2}$
104	Kurceatoviu	Ku					
	Rutherfordiu	Rf	—	—	257—261	[Rn] $7s^26d^25f^{14}$	$^3F_2$
105	Hahniu	Ha	—	—	260—262	[Rn] $7s^26d^35f^{14}$	$^4F_{3/2}$

Blocul elementelor p conţine elementele ai căror atomi au electronul distinctiv de la np^1 la np^6 şi este format de grupele III A — VIII A, grupa VIII A fiind grupa 0 a gazelor inerte, blocul conţinînd 5 serii a 6 elemente.

Elementele d constituie un bloc format din 3 serii complete a 10 elemente plasate în perioadele n şi în grupele secundare III B (electron distinctiv $(n-1)d^1$) pînă la II B (electron distinctiv $(n-1)d^{10}$). O a patra serie incompletă conţine elementul $Z = 105$ din perioada 7 şi grupa V B cu electronul distinctiv $6d^3$, ca elementul cel mai nou şi cu atomul cel mai complicat cunoscut pînă în prezent.

Elementele f, constituite într-un bloc format din seria de 14 lantanide şi de 14 actinide, se pot plasa şi ele în sistem astfel ca să se sublinieze unele însuşiri comune [2320] (vezi sistemul periodic p. 55).

1.2.1.3. Tipuri de interacţiuni atomice şi esenţa lor comună. Legarea atomilor între ei şi rearanjarea lor în cursul reacţiilor chimice a constituit subiectul unor perseverente căutări şi controverse care au durat un secol,

Scanned with OKEN Scanner

SISTEMUL PERIODIC AL ELEMENTELOR DUPĂ D.I. MENDELEEV ÎN FORMĂ MODERNĂ

($^{12}C = 12$) (E. PETROVICI 1955) [2320]

Familii de elemente	Clasă	Grupă	I	II	III	IV	V	VI	VII	0	Electronii gazelor nobile pe straturi
	Perioadă	n	n+1	n+2	n+3	n+4	n+5	n+6	← Coloană		1 2 3 4 5 6 7
Reprezentative	1	n-1	1H 1,00797							2He 4,0026	2
	2	n-2	3Li 6,939	4Be 9,0122	5B 10,811	6C 12,01115	7N 14,0067	8O 15,9994	9F 18,9984	10Ne 20,183	2 8
	3	n-3	11Na 22,9838	12Mg 24,312	13Al 26,9815	14Si 28,086	15P 30,9738	16S 32,064	17Cl 35,453	18Ar 39,948	2 8 8
	4	n-4	19K 39,102	20Ca 40,08	31Ga 69,72	31Ge 72,59	33As 74,9216	34Se 78,96	35Br 79,903	36Kr 83,80	2 8 18 8
	5	n-5	37Rb 85,47	38Sr 87,62	49In 114,82	50Sn 118,69	51Sb 121,75	52Te 127,60	53I 126,9044	54Xe 131,30	2 8 18 18 8
	6	n-6	55Cs 132,905	56Ba 137,34	81Tl 204,37	82Pb 207,19	83Bi 208,980	84Po (210)	85At (210)	86Rn (222)	2 8 18 32 18 8
	7	↑ Coloană	87Fr (223)	88Ra (226)	113	114	115	116	117	118	2 8 18 32 32 18 8
	0		±1e ~0							0 Nn 1,00892	s K, sp L, sp M d, sp N df, sp O df, sp P d, sp Q
	Clasă					2					
Tranziționale	4'	3_2	19	20	21Sc 44,956	22Ti 47,90	23V 50,942	24Cr 51,996	25Mn 54,9380	26Fe 55,847	27Co 58,9332	28Ni 58,71
			29Cu 63,54	30Zn 65,37	31	32	33	34	35	36		
	5'	4_2	37	38	39Y 88,905	40Zr 91,22	41Nb 92,906	42Mo 95,94	43Tc (99)	44Ru 101,07	45Rh 102,905	46Pd 106,4
			47Ag 107,870	48Cd 112,40	49	50	51	52	53	54		
	6'	5_2	55	56	57La 138,91	72Hf 178,49	73Ta 180,948	74W 183,85	75Re 186,2	76Os 190,2	77Ir 192,2	78Pt 195,09
			79Au 196,967	80Hg 200,59	81	82	83	84	85	86		
	7'	6_2	87	88	89Ac (227)	104Ku	105Hn	106	107	108	109	110
			111	112						118		
Lantanide	Clasă					3						
	6''	4_3	55	56	57	58Ce 140,12	59Pr 140,907	60Nd 144,24	61Pm (147)	62Sm 150,35	63Eu 151,96	64Gd 157,25
					71Lu 174,97	70Yb 173,04	69Tm 168,934	68Er 167,26	67Ho 164,930	66Dy 162,50	65Tb 158,924	
Actinide	7''	5_3	87	88	89	90Th 232,038	91Pa (231)	92U 238,03	93Np (237)	94Pu (242)	95Am (243)	96Cm (247)
					103Lw (257)	102No (254)	101Md (256)	100Fm (253)	99Es (254)	98Cf (251)	97Bk (247)	
Elemente	Subgrupă		XI	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X

de la formularea teoriei atomice ca ipoteză, în primii ani ai secolului XIX, pînă la apariția primelor modele atomice, de la începutul secolului nostru. Ideea de afinitate chimică a apărut chiar înaintea teoriei atomice întrucît

era rezultatul acumulării empirice a cunoştinţelor asupra diferenţelor de reactivitate a substanţelor. În teoria sa corpusculară Newton a emis ipoteza atracţiei dintre particulele constitutive ale substanţelor, anticipînd genial realitatea atracţiei electrostatice la nivelul atomilor.

În baza teoriei atomice şi a greutăţilor atomice, s-a dezvoltat în prima jumătate a secolului XIX stoechiometria (deşi discontinuitatea ca lege pentru compoziţia chimică a avut numeroşi oponenţi întrucît aliajele sau substanţele organice, de pildă, nu s-au putut încadra în această lege). Dezvoltarea stoechiometriei şi a cunoştinţelor electrochimice a generat noţiunea de echivalent chimic legînd-o de fenomenele cunoscute din electroliză. Paralel s-a ajuns la ideea unei forţe chimice diferită de toate celelalte cunoscute la acea vreme (prin urmare diferită şi de aceea generată de electricitate), forţă proprie atomilor. Ca rezultat al acestor vederi a apărut noţiunea de valenţă şi reprezentarea ei ca liniuţă de unire între simbolurile atomilor (Frankland, 1856).

Deşi timp de 60 de ani nu a existat nici cea mai vagă idee despre ceea ce este valenţa ca proprietate atomică, prin sensul ei de atunci, *capacitate de combinare* a atomilor, ea a impulsionat totuşi o dezvoltare a chimiei necunoscută anterior. Ea a clarificat stoechiometria şi a servit cu deosebit succes la apariţia şi dezvoltarea ideii de *structură chimică*. Natura valenţei s-a putut elucida numai după ce atomul şi-a dezvăluit alcătuirea sa internă, după ce s-a recunoscut că această proprietate atomică apare la periferia învelişului atomic. Esenţa electronică a valenţei odată recunoscută a permis ca, pe lîngă capacitatea de combinare, să apară adîncit, sensul *de natură a legăturii chimice* pentru valenţă. La începuturile teoriei electronice a valenţei au apărut ca tipuri limită de legături, legătura atomică (covalenţa) şi relaţia ionică (electrovalenţa) completate apoi cu legătura coordinativă (covalenţa coordinativă „semiionică") care explica formarea combinaţiilor „complexe". Acestea au cunoscut o amplă dezvoltare încă de la sfîrşitul secolului trecut datorită lucrărilor lui A. Werner.

De atunci chimia coordinativă s-a constituit într-o ramură interdisciplinară care include ca limite chimia anorganică şi chimia organică, al cărei teren de dezvoltare, în principal, îl constituie compuşii coordinativi între substanţele organice şi combinaţiile anorganice.

Imaginea simplă şi clară, uşor de reprezentat, a valenţei ca *un număr întreg de electroni pe care atomul îl implică în legături cu alţi atomi*, se foloseşte şi azi, la un nivel de aproximaţie grosier, şi care se reprezintă în una din cele trei tipuri amintite.

Dar succesiunea rapidă a noilor cunoştinţe a făcut ca în intervalul de mai puţin de 10 ani de la apariţia teoriilor electronice elementare asupra covalenţei şi electrovalenţei să se elaboreze modele atomice mai vagi, mai puţin conturate, care se folosesc de proprietăţile electronului nu numai ca particulă ci şi ca undă. Ca urmare, învelişul atomic a apărut alcătuit dintr-o mulţime de stări staţionare electronice posibile, sau efective, în atom.

Multă vreme chimiştii nu şi-au însuşit acest mod de a privi lucrurile, pe de o parte pentru simplul fapt că funcţiile matematice complicate care redau starea electronului în atom — adesea mărimi complexe — erau prea abstracte şi nu răspundeau astfel cerinţelor de interpretare a proprietă-

Scanned with OKEN Scanner

ţilor principale, iar pe de altă parte succesul modelului electronilor puncti-formi a fost covîrşitor.

Natura valenţei, căutată atîta vreme, a fost elucidată, lămurită şi nivelul elementar de interpretare electronică a ei, a entuziasmat generaţii întregi de chimişti.

Cu timpul însă s-a recunoscut tot mai mult că o astfel de tratare simplistă a legăturilor chimice nu poate da socoteală de comportarea atît de diferită a elementelor. A devenit tot mai limpede faptul că nuanţarea proprietăţilor nu se poate reda numai prin cele trei tipuri de legături. S-a constatat că atomii diferitelor elemente au diferite capacităţi de a atrage electronii legăturilor, adică posedă *electronegativităţi diferite.*

Ca o consecinţă, a rezultat că o legătură electronică dintre atomii a două elemente diferite este *în acelaşi timp* parţial ionică şi parţial covalentă. Cu alte cuvinte, într-o astfel de legătură (ce formează obiectul chimistului în special) se regăsesc tipurile limită, ionică şi covalentă, fiind dată posibilitatea exprimării în procente „a transferului electronic" şi a „punerii în comun", suma procentelor totalizînd 100. Atomului mai puţin electronegativ îi revine o sarcină *parţială* pozitivă, subunitară faţă de sarcina elementară *e*, iar cel mai electronegativ îşi acumulează o sarcină corespunzătoare negativă. Pe această bază noţiunea de valenţă a căpătat o nouă semnificaţie, aceea de *grad de oxidare*, iar numărului întreg ce o reprezintă i s-a atribuit un semn algebric, indiferent de tipul de legătură în care se încadra. Rostul semnului algebric este să sublinieze *relativitatea electronegativităţii*; atomului mai electronegativ, faţă de un partener, îi revenea un grad de oxidare negativ şi viceversa.

Consideraţiile chimice şi mai ales determinările fizice asupra constituţiei substanţelor au impus ideea despre *distribuţia în spaţiu a valenţei* prin care să se dea socoteală despre distanţe şi unghiuri internucleare, ca rezultat al aşezării relative a atomilor, aşezare ce explică *simetria* de ordonare, de coordinare. La acest nivel de interpretare a interacţiunilor dintre atomi nu se mai poate face abstracţie de caracterul particular al constituţiei periferice a atomilor, de simetria orbitalilor atomici şi densitatea norului electronic periferic „de valenţă". Alcătuirea orbitalilor şi orientarea lor relativă ne oferă posibilitatea interpretării corecte a comportărilor nenumărate pe care le pot avea substanţele.

Dacă tipurile de interacţiuni dintre atomi sînt numeroase ca şi criteriile pe care le avem în vedere, esenţa acestora în schimb e *una singură* şi anume *aceea elctrostatică.* Atracţia, şi deci legarea atomilor, se datoreşte nucleului care concentrează sarcina pozitivă practic într-un punct în atom, astfel că electronii negativi ocupînd un spaţiu enorm în raport cu nucleul, sarcina lor fiind dispersă, difuză, nu ecranează sarcina nucleară în întregime, cum s-a spus.

Norul periferic difuz al unor atomi ajunge în cîmpul nuclear al atomilor învecinaţi, aşa că atracţia dintre nucleele lor şi electronii vecinilor dă naştere la asocierea atomilor, la legarea lor împreună. Astfel, fiecare din atomi, prin nucleul său, atrage norul electronic periferic al atomilor cu care se învecinează, implicînd în acelaşi timp şi norul periferic propriu în atracţia nucleară a vecinilor. Această atracţie tinde să apropie atomii pînă la acea distanţă la care norul comun realizat *acoperă* şi deci separă sarcinile pozitive a două nuclee, pînă la distanţa minimă la care nucleele

Scanned with OKEN Scanner

se găsesc ecranate reciproc. După cum un vehicul pe ceaţă înaintează atîta timp cît nu se observă lampa de semnalizare a unui vehicul din faţă, distanţa minimă fiind cu atît mai mică cu cît ceaţa e mai deasă, tot aşa două nuclee atomice în „ceaţa" electronilor lor se pot apropia cu atît mai mult, cu cît ea se găseşte mai concentrată pe direcţia apropierii, pe direcţia legăturii, realizată de norul electronic.

Pentru a reda esenţa unitară a interacţiunii dintre atomi avem nevoie de o noţiune pivot, o noţiune fundamentală, care să o poată exprima. Această noţiune este *interacţiunea donor-acceptor*. Fiecare atom este *acceptor de nor electronic*, deoarece nucleul său nu este pe deplin ecranat şi în acelaşi timp este *donor de nor electronic periferic* faţă de atomii vecini, cu nuclee de asemenea parţial ecranate. Caracterul acceptor se datoreşte *nucleului* atomic şi cel donor *învelişului electronic periferic*.

Modalitatea concretă de realizare a interacţiunii donor-acceptor depinde de natura atomilor, în primul rînd, ca şi de alţi factori, cum se va vedea mai departe, şi îmbracă aspecte extrem de variate.

Să examinăm cîteva tipuri de astfel de interacţiuni şi să le interpretăm pe baza datelor experimentale, utilizînd limbajul teoriilor de care dispunem.

1.2.1.3.1. Interacţiuni dintre atomii aceluiaşi element. Am văzut care este constituţia atomilor izolaţi în funcţie de orbitalii lor periferici ce se găsesc ocupaţi cu electroni. Două caracteristici importante sînt de subliniat: (1) atomii nu au un contur precis în spaţiu („raza atomică" este o noţiune improprie atomilor izolaţi) şi (2) se bucură de simetrie sferică deşi orbitalii lor în general nu se bucură de această simetrie, dar lipsa de orientare a lor „în afară" le permite o „învelire" sferică a nucleului.

Dacă ajung să interacţioneze prin ciocnire, prin trecerea într-o fază condensată, sau în orice alt mod, atomii se abat de la simetria sferică.

Intensitatea interacţiunii ditre atomi variază între limite extreme în funcţie de condiţiile în care ei se găsesc. Astfel, gazele nobile constau din atomi izolaţi pînă aproape de limita inferioară a scării de temperatură, pe cînd unele elemente, refractare, ajung în stare monoatomică la temperaturi de ordinul miilor de grade.

Diferenţele în intensitatea cu care se pot stabili legături între atomi se datoresc diferenţelor de *ecranare* a nucleelor atomice ale diferitelor elemente. Atomii gazelor inerte sînt cei mai bine ecranaţi, atomii de heliu dispunînd de o ecranare aproape deplină. Astfel de atomi pot interacţiona numai dacă dispunem de energii extrem de mici, de pildă la temperaturi apropiate de 0°K. Lichefierea aduce atomii de gaz nobil la distanţe foarte mici unii de alţii iar cristalizarea îi împachetează într-un aranjament *compact*, cubic sau hexagonal la distanţele minime posibile.

În procesul împachetării atomii ajung în interacţiune unii cu alţii. Un atom ajunge *vecin* cu 12 alţi atomi, cel mult şi prin aceasta simetria sferică de care dispune atomul singuratic (simetrie caracterizată printr-un centru şi o infinitate de axe şi planuri de simetrie) se reduce la o simetrie inferioară cu un număr limitat de axe şi planuri de simetrie. Împachetarea cu 12 vecini, adică coordinanţa 12, se caracterizează printr-un centru de simetrie, 13 axe şi 9 planuri de simetrie. Ea se mai numeşte aranjament *cubic compact*. O a doua simetrie pentru aranjamentul compact este cea *hexagonal-compactă*, caracterizată prin mai puţine elemente de simetrie:

Scanned with OKEN Scanner

fără centru de simetrie, ea are 7 axe şi 7 planuri de simetrie. Scăderea de simetrie de la cea sferică la cea cubooctaedrică, de pildă, situează fiecare atom în centrul unui cubooctaedru şi în acelaşi timp în colţul altor 12 cubooctaedri, în centrul cărora se află vecinii săi. Interacţiunea donor-acceptor, care priveşte măsura în care norul electronic este solicitat şi repartizat între atomii parteneri, se poate schiţa pentru doi vecini ca în figura 20 (Z = nr. de ordine al atomului).

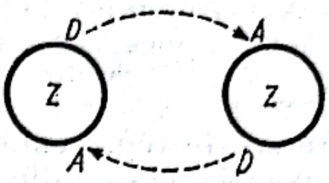


Fig. 20. — Schiţarea interacţiunii donor-acceptor.
D = donor; A = acceptor.

Aşadar fiecare atom interacţionează cu vecinii săi în egală măsură ca donor şi ca acceptor (localizarea prin săgeţi are rost doar pentru fixarea ideilor). Asemenea interacţiuni slabe sînt aşa-numitele *forţe van der Waals*. Obişnuit ele nu se consideră legături chimice şi de aceea se şi neglijează.

Atomii altor elemente decît cei ai gazelor nobile dispun de o ecranare incomparabil mai slabă, astfel că interacţiunile dintre ei devin *adevărate legături chimice*.

Evoluţia acestor interacţiuni pentru diferite elemente chimice să o urmărim prin cîteva exemple simple, utilizînd concepţiile şi notaţiile cele mai importante pentru a caracteriza legăturile atomice formate.

Atomul de hidrogen, de pildă, se angajează în interacţiune donor-acceptor *cu un altul*, la temperaturi de cîteva mii de grade (sau în alte condiţii energetice echivalente). Faptul că atomul de hidrogen se uneşte cu un singur alt atom a fost explicat prin tendinţa de a se realiza configuraţia gazului inert vecin, a celui de heliu. Astfel se realizează o ecranare asemănătoare cu cea din atomul de heliu ceea ce face ca perechile de atomi, *moleculele* de hidrogen să nu mai interacţioneze în condiţii obişnuite. Teoria electronică elementară a explicat formarea *legăturii atomice*, *a covalenţei* prin împerecherea a doi electroni (concepuţi punctiformi), teoria legăturii de valenţă (T.L.V.) prin împerecherea de spin a celor doi electroni, din cei doi atomi, cu *suprapunerea parţială* a orbitalilor atomici, iar teoria orbitalilor moleculari (T.O.M.) prin *contopirea* orbitalilor atomici în orbitali moleculari de legătură (O.M.L.) şi de antilegătură (O.M.A.)

Schemele de care se folosesc aceste reprezentări sînt date în figurile 21 *a-c* şi 22*a*, *b*.

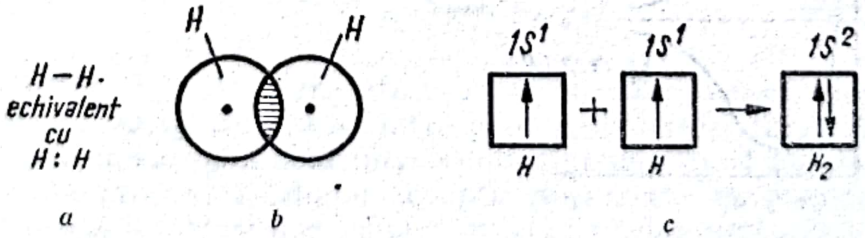


Fig. 21. — Reprezentarea covalenţei în teoria legăturii de valenţă T.L.V.
a — Valenţa ca împerechere de electroni;
b — Valenţa ca şi suprapunere parţială de orbitali atomici;
c — Valenţa ca şi cuplare de spin.

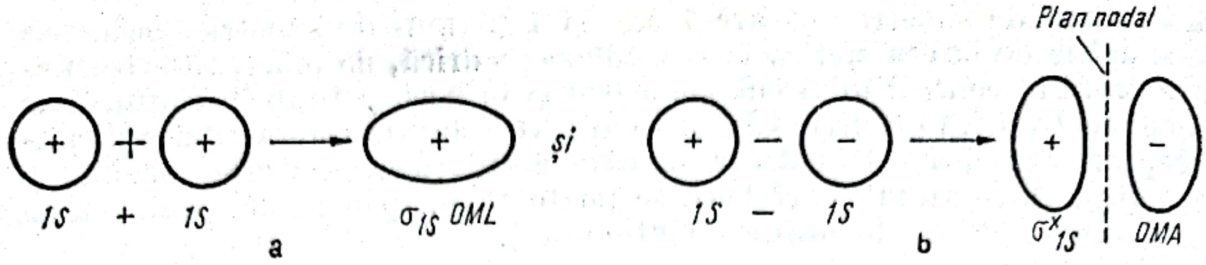


Fig. 22. — Reprezentarea covalenței în teoria orbitalilor moleculari T.O.M.
a — Formarea orbitalului molecular de legătură (O.M.L.); *b* — Formarea orbitalului molecular de antilegătură (O.M.A.).

Toate aceste reprezentări sugerează interacțiunea puternică donor-acceptor, în egală măsură din partea celor doi atomi de hidrogen (fig. 23).

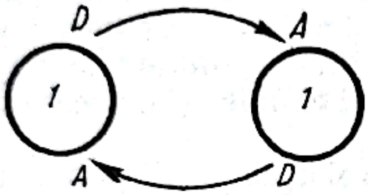


Fig. 23. — Schițarea covalenței prin interacțiune donor-acceptor în molecula H_2.

Distanța dintre cei doi protoni în molecula realizată astfel nu este fixă, ea variază între un minim (r_m) și maxim (r_M). Această *vibrație* proprie oricărui sistem atomic în interacțiune reciprocă (deci fiind proprie stării *condensate* a substanței) rezultă din forțele ce acționează asupra nucleelor (protonilor în cazul de față). La distanța minimă acționează forțe de respingere ale sarcinilor pozitive *dezecranate* ale nucleelor, iar la îndepărtarea maximă norul electronic dintre nuclee exercită atracție asupra nucleelor *supraecranate*. Graficul următor sugerează starea energetică a moleculei biatomice în funcție de distanța r dintre nuclee (fig. 24).

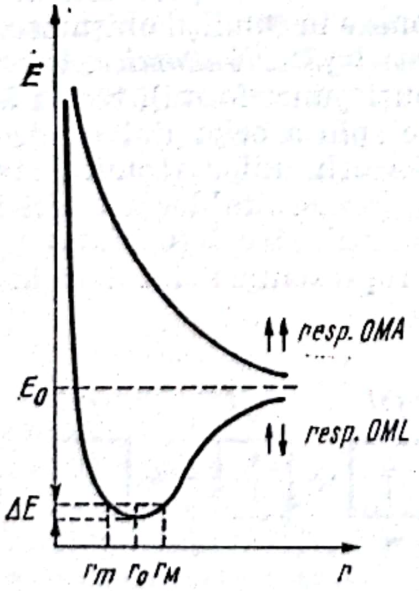


Fig. 24. — Variația de energie a doi atomi în funcție de distanța r.

Două caracteristici esențiale sînt proprii vibrațiilor atomice : 1) ele *nu încetează* nici la temperaturile cele mai joase și 2) trecerea de la o stare de vibrație la alta se face în salturi, *cuantificat*. Prin urmare ampli-

tudinea mișcării vibratorii fundamentale (vibrație de nul!) poate crește numai în salturi, discontinuu, proporțional cu numerele cuantice de vibrație.

Forța ce întreține starea de vibrație caracterizează tăria unei legături și se numește constanta de forță a legăturii respective, fiind cu atît mai mare cu cît norul electronic dintre nuclee este mai dens, mai concentrat, ceea ce se reprezintă și prin apropierea ramurilor curbei (O.M.L.) din figura 24, tot mai mare una de alta. Din figură se observă că molecula, din cauza vibrației, nu se mai poate caracteriza printr-un *nivel* de energie de valoare unică, ci printr-un domeniu energetic ΔE. Un astfel de *domeniu* energetic este cunoscut ca o *bandă* de energie, care în teoria orbitalilor moleculari se reprezintă printr-un grafic, o ordonată purtînd sensul de creștere a energiei (fig. 25).

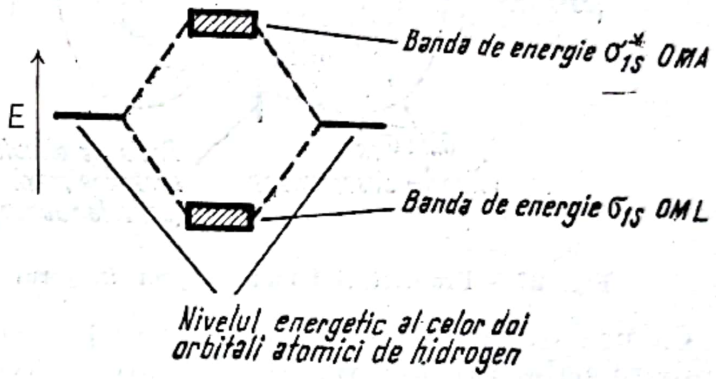


Fig. 25. — Formarea benzilor de energie moleculară din nivelele atomice.

Simplificat, domeniile orbitalilor moleculari se reprezintă tot ca nivele, pe care se figurează uneori și spinul electronic (fig. 26).

În molecula biatomică H_2, protonii ajung să fie ecranați aproape la fel de bine ca și nucleul de heliu de către electronii săi $1s^2$. Deosebirea este *doar* * datorită faptului că în atomul de heliu cei 2 protoni se află în același nucleu, atomului revenindu-i o simetrie sferică, iar în molecula H_2 protonii constituie două nuclee separate și prin aceasta norul electronic asumă o simetrie elipsoidală (elipsoid de rotație).

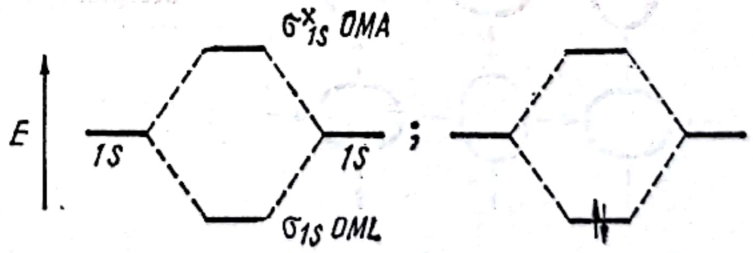


Fig. 26. — Scheme energetice pentru orbitalii moleculari.

Între moleculele H_2 se manifestă forțe van der Waals numai la temperaturi extrem de joase (ca și între atomii de He). Din cauza formei alungite a moleculelor și a concentrării norului electronic în spațiul dintre protoni rezultă proprietăți donor-acceptoare diferite, în funcție de *orientare*: pe direcția legăturii dar în sens opus acesteia, protonii se află *dezecranați*. Pe această direcție caracterul acceptor se manifestă cel mai

* Neglijînd efectul de masa.

intens. În planul perpendicular pe direcţia legăturii, la egală distanţă de protoni, aceştia se află *ecranaţi* cel mai bine; în acest plan şi în vecinătatea lui se evidenţiază cu mai mare pregnanţă caracterul donor după cum rezultă şi din schiţa care înfăţişează orbitalii moleculari şi sensul lor fizic (fig. 27).

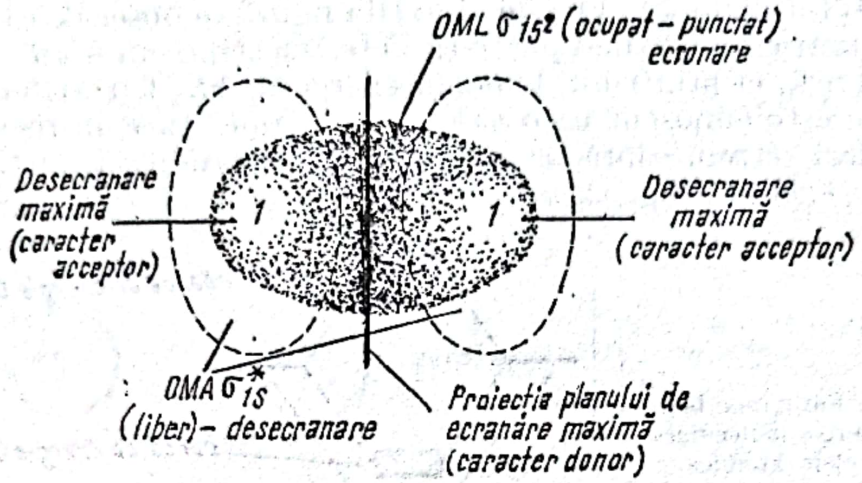


Fig. 27. —Proprietăţi donor-acceptor în jurul moleculei de H_2.

Ca urmare, în condiţiile în care se pot stabili interacţiuni donor-acceptoare slabe van der Waals, se poate prevedea că moleculele H_2 (ca şi orice alte molecule biatomice) se împachetează reciproc, perpendicular, astfel ca să se realizeze interacţiuni donor-acceptoare maxime (fig. 28),

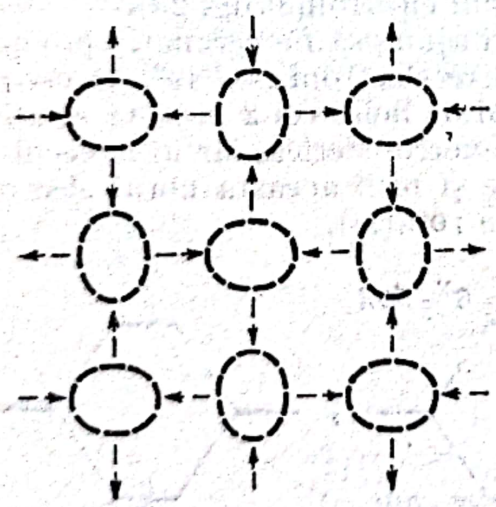


Fig. 28. — Schiţarea interacţiunii donor-acceptor între molecule elipsoidale.

ceea ce datele structurale confirmă pe deplin. Să remarcăm diferenţa faţă de modul cum se împachetează atomii de He : pe o direcţie dată, o moleculă funcţionează numai ca acceptoare iar pe cea perpendiculară numai ca donoare.

Din cele arătate reiese faptul că în condiţii obişnuite (apropiate de cele normale : 273° K şi 760 mm Hg) hidrogenul este gazos ca şi He, dar biatomic, căci prin împerechere se ajunge la ecranarea masivă a protonilor, ecranare care capătă un caracter direcţional ca şi dezecranarea care e redusă la nivelul forţelor van der Waals.

Scanned with OKEN Scanner

În principiu atomii tuturor celorlalte elemente interacționează la fel. Deosebirile ce intervin se datoresc particularităților învelișului electronic exterior. Astfel elementele din perioada 2, cu constituția atomică cea mai simplă, după H și He, se pot trece în revistă începînd fie cu litiul (metal), fie cu fluorul (gaz). De la fluor către litiu, interacțiunile atomice se complică; vom examina modalitatea acestei complicări. Atomii elementelor din perioada 2 dispun de 1 pînă la 8 electroni pe un orbital $2s$ și 3 orbitali $2p$ (p. 50 și 52). Atomul cu $Z = 10$ are pe stratul $n = 2$, $2n^2 = 8$ electroni, ce ecranează nucleul de neon precum ecranează cei doi electroni $1s^2$ nucleul atomic al gazului inert precedent, He. Ca urmare, starea ga-

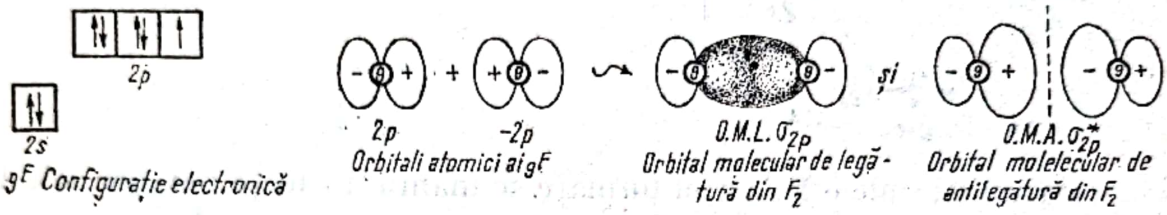


Fig. 29. — Formarea orbitalilor moleculari din doi orbitali atomici p (legătură simplă).

zoasă monoatomică, în condiții obișnuite, pentru asemenea gaze, este ușor de înțeles. Atomul cu $Z = 9$ ce precede neonul, cel de fluor, cu configurație periferică $2s^2 2p^5$ are nucleul puternic dezecranat din care cauză moleculele de F_2 se împachetează ca și cele de H_2. Deosebirea constă în simetria orbitalului implicat în împerechere, acesta fiind un orbital $2p$ (fig. 29).

Schema nivelelor de energie este mai complexă, întrucît implică cîte 4 orbitali atomici rezultînd 4 O. M. L. și 4 O. M. A. care se ocupă cu $2 \cdot 7 = 14$ electroni, adică 7 perechi. Ocuparea celor 8 O. M. implică deci și 3 O. M. A. care anulînd respectiv efectul a 3 O. M. L. se consideră practic ca orbitali atomici și se numesc *orbitali moleculari de nelegătură*, O. M. N. (ce conțin *electroni neparticipanți*) [828].

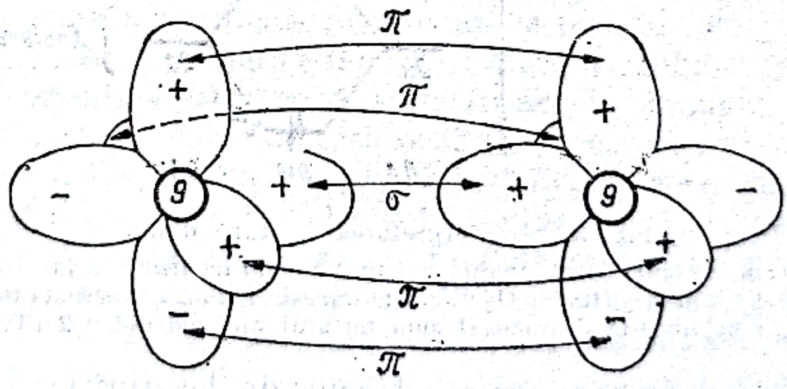


Fig. 30. — Simetria orbitalilor p în molecula F_2; orientarea lobilor lor dispunînd de simetriile σ (cîte un orbital p) și π (cîte doi).

Cei trei orbitali p, reciproc perpendiculari, se diferențiază după simetrie: unul de fiecare atom se contopește prin cîte un lob — simetrie σ — iar ceilalți doi vin în contact prin cîte 2 lobi — simetrie π (fig. 30 și 31).

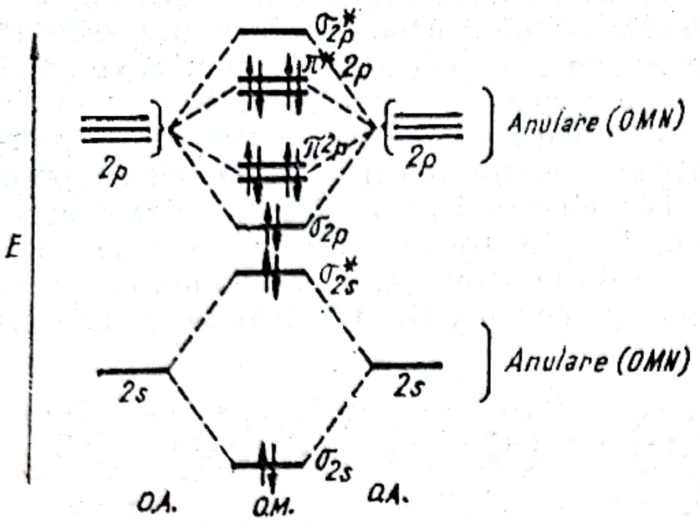


Fig. 31. — Schema care arată că practic rămîne neanulată σ_{2p} O.M.L. care generează molecula F_2 (O.A. = = orbitali atomici).

Între moleculele F_2 astfel formate se manifestă forțe van der Waals numai la temperaturi suficient de joase.

Atomul de oxigen ($Z = 8$) de configurație periferică $2s^2 2p^4$, prezintă o dezecranare și mai avansată, deși are în nucleu un proton mai puțin ca fluorul. În consecință se pot realiza două cuplări de spin (T. L. V.) sau se pot forma 2 O. M. L. necompensați (T. O. M.) după cum rezultă din schemele figurii 32.

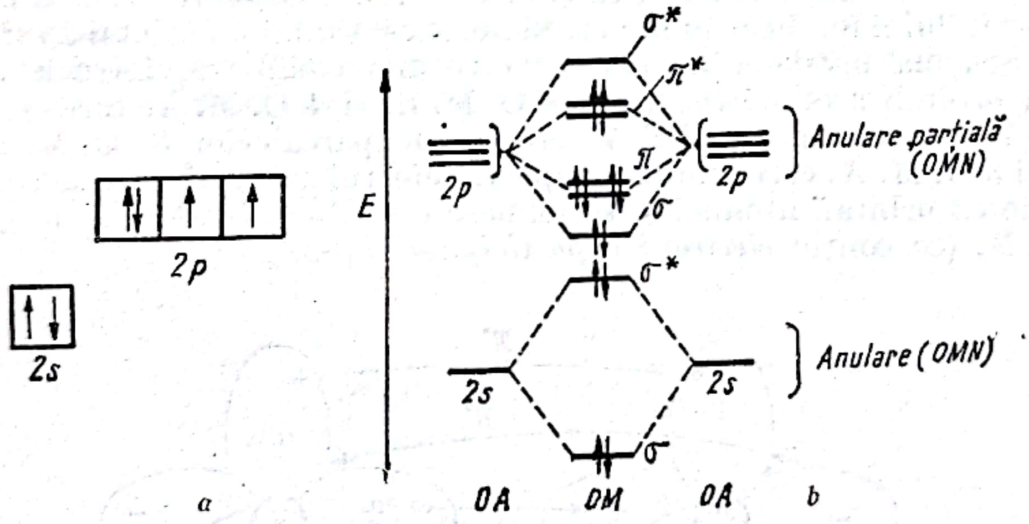


Fig. 32. — Interpretarea legăturii duble.

a — Doi electroni cu spin necompensat pot forma *două legături*: *legătura dublă* (T.L.V.);
b — Simetria celor două legături în O_2 diferă: *una este* σ *și alta* π aceasta formată din $2\pi/2$, întrucît σ_{2p} nu este compensat cum nu sînt nici cei doi $\pi/2$ (T.O.M.).

Din scheme se observă că σ_{2p} este una din legături iar cea de-a doua rezultă din orbitalii $2p$ de simetrie π. Cei doi O. M. A. de egală energie sînt semiocupați (potrivit unei reguli a lui Hund), ei anulează efectul a doi electroni din O. M. L. π astfel că norul electronic π de legătură rămîne format din cîte *un singur* electron pe fiecare O. M. L. π, în cele două direcții perpendiculare, proprii orbitalilor p de proveniență. Egalitatea energetică a celor 2 O. M. L. π — degenerarea lor — permite ca electronii ce-i ocupă să aibă spinul paralel (sursa paramagnetismului O_2).

Scanned with OKEN Scanner

Legătura între cei doi atomi ai moleculei se realizează astfel prin norul comun a 4 electroni, covalenţa este *dublată*.

Azotul molecular ia naştere din doi atomi $Z = 7$, dezecranarea permiţînd împerecherea a trei electroni (T. L. V.) respectiv formarea a 3 O. M. L. neanulaţi (legătura covalentă *triplată* — triplă legătură, fig. 33).

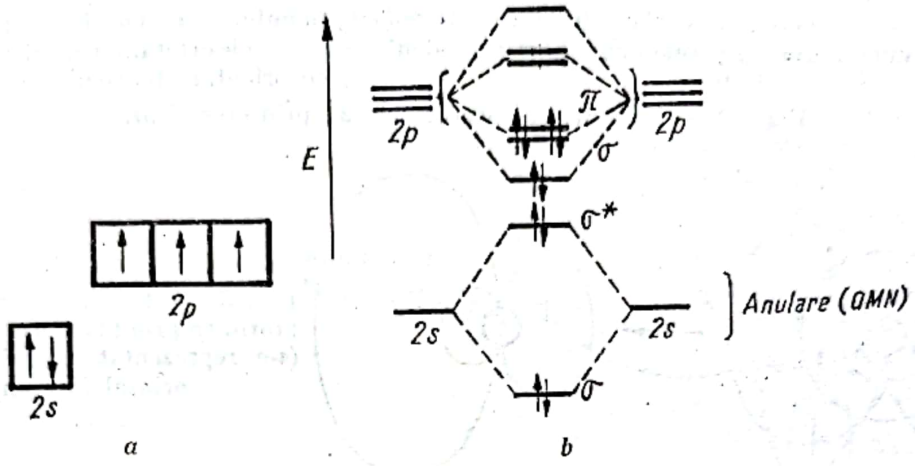


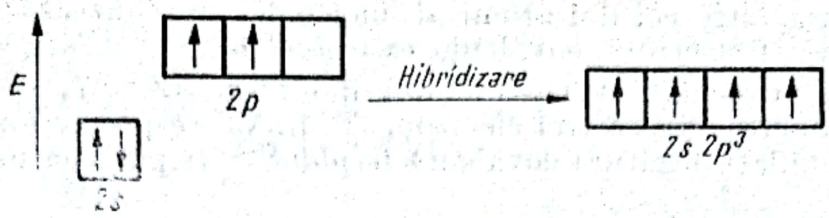
Fig. 33. — Interpretarea legăturii triple.

a — Trei cuplări de spin duc la legătura triplă (T.L.V.); *b* — Simetria celor trei legături este una σ_{2p} şi două π_{2p} în N_2 (T.O.M.).

Starea gazoasă în condiţii obişnuite pentru O_2 şi N_2 rezultă din aceleaşi cauze ca şi pentru gazele inerte, respectiv pentru H_2 sau F_2.

Examinînd elementul anterior azotului, carbonul cu $Z = 6$, constatăm că el se prezintă în două forme alotropice cu însuşiri opuse dar de aceeaşi stare solidă refractară. Acest salt brusc de la azotul gazos la carbonul solid refractar se datoreşte interacţiunilor profund schimbate la atomii acestui din urmă element. Într-adevăr, dacă legăturile chimice, covalenţele atomilor examinaţi pînă acum se puteau interpreta pe baza considerării structurii periferice fără vreo ipoteză suplimentară, la carbon constatăm o orientare *tetraedrică* a legăturilor în diamant, iar în grafit una *triunghiulară*. Axele celor trei orbitali *p* reciproc perpendiculare îşi schimbă unghiul, la 109°28′ respectiv la 120°, ceea ce înseamnă că în carbonul solid atomii acestui element se găsesc cu periferia modificată faţă de cea considerată ca starea lor fundamentală (din punct de vedere spectroscopic!). Dacă atomului izolat i se atribuie o stare fundamentală notată $^3P_0$ carbonul tetraedric în schimb, din diamant, corespunde unei stări $^5S_2$, cu 4 orbitali de egală energie semiocupaţi cu 4 electroni. Schimbarea structurii şi orientării orbitalilor şi trecerea atomului din stare fundamentală în „stare de valenţă" este ceea ce s-a numit *hibridizarea orbitalilor atomici* (fig. 34).

O astfel de „amestecare" a orbitalilor de energii diferite, din care rezultă orbitali de aceeaşi energie, se poate reprezenta ţinînd seama de semnele ce reprezintă fazele de vibraţie a undelor staţionare (fig. 35).



Învelișul atomului de carbon în stare fundamentală = $^3P_0$ (axele orbitalilor p la 90°).

Învelișul atomului de carbon în stare de valență = $^5S_2$ (axele orbitalilor hibrizi la 109°28′, cu orientare tetraedrică).

Fig. 34. — Decuplarea electronilor $2s^2$ prin hibridizare.

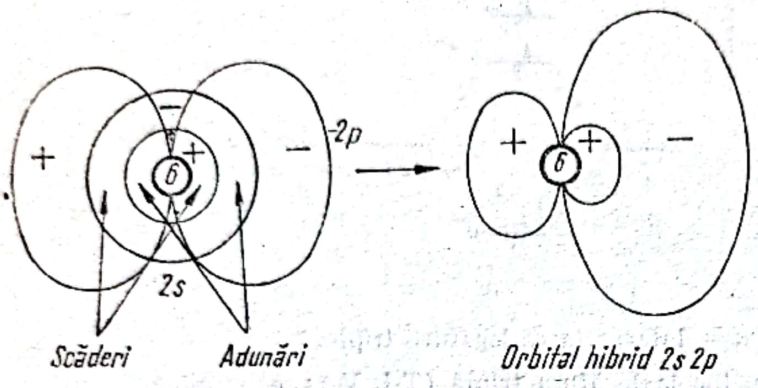


Fig. 35. — Formarea unui orbital hibrid sp prin însumare algebrică (s-a reprezentat unul din cei doi orbital formați).

Dacă numai 2 orbitali $2p$ se amestecă, se hibridizează cu orbitalul $2s$, cei trei hibrizi $2s2p^2$ rezultați se orientează la 120°, într-un plan perpendicular pe acesta rămînînd cel de al treilea orbital p, nemodificat.

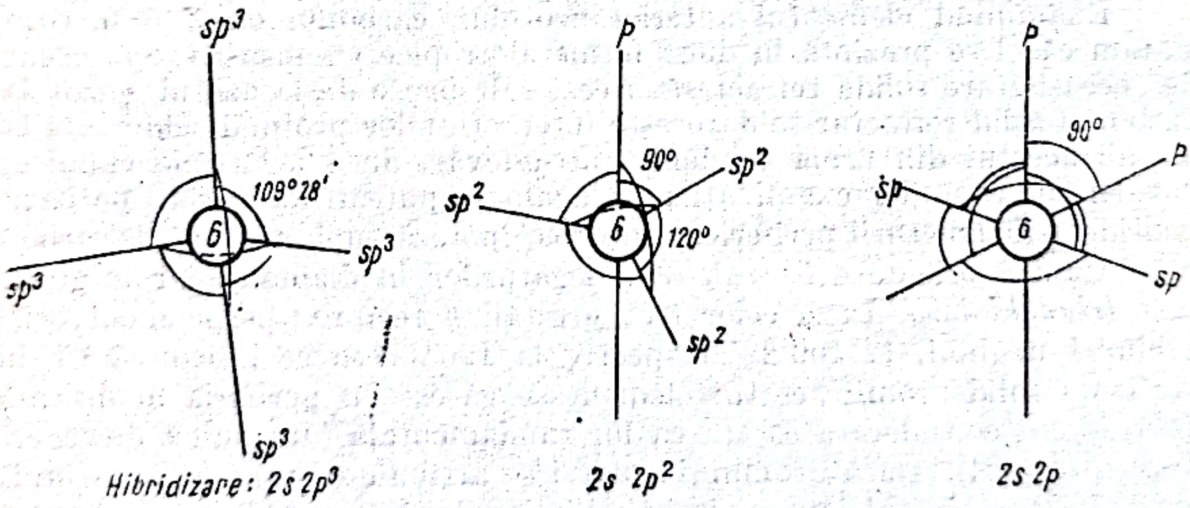


Fig. 36. — Unghiuri corespunzătoare la diverse hibridizări.

Prin hibridizare $2s2p$ cei doi orbitali formați ajung coaxiali în sens opus; axa lor formează unghiuri drepte cu axele orbitalilor p nemodificați. Schematic aceste hibridizări concretizează direcțiile axelor orbitalilor cum se vede în figura 36.

Astfel de scheme pot explica de ce atomul de carbon în diamant este „înghesuit" de 4 vecini, tetraedric, iar în grafit, numai de 3, trigonal. În ce privește simetria de legătură, ea este σ în diamant, înlănțuind

tridimensional atomii de C de unde duritatea extremă şi transparenţa diamantului. În grafit numai trei din legături sînt de simetrie σ, cea de-a patra are simetrie π. Totodată grafitul este format din straturi plane de atomi între care se exercită forţe van der Waals. Aşa se explică duritatea mică şi clivajul acestei forme alotropice, a carbonului, grafitul.

Cea de-a 4-a legătură care înlănţuieşte atomii din grafit, de simetrie π, se suprapune fără preferinţă, în egală măsură, peste toate cele 3 covalenţe σ ce se restrîng la acelaşi plan. Norul electronic al legăturii π

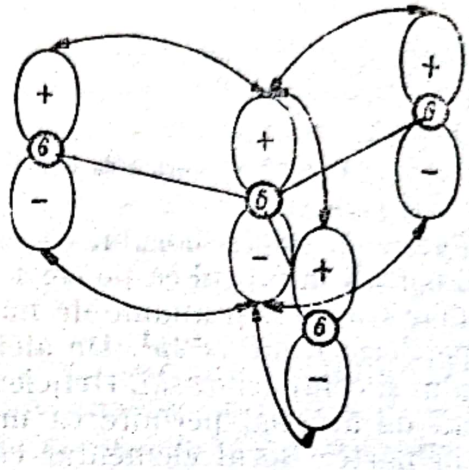


Fig. 37. — Orientarea orbitalilor 2*p* în grafit pentru formarea legăturilor π.

se *divide* astfel în trei, rezultînd pentru fiecare legătură din plan cîte o legătură σ şi 1/3 legătură π (vezi fig. 37). Legăturile π din plan nu rămîn localizate în cîmpul a cîte două nuclee vecine, ci ele se răspîndesc pe întregul plan de atomi, se *delocalizează*. Acestea explică opacitatea şi conductibilitatea electronică a grafitului, apropierea lui de metale.

Folosind limbajul celor două metode L. V. şi O. M. spunem că structura reală se situează între structuri limită în *rezonanţă* (fig. 38) sau că orbitalii atomici 2*p* se contopesc într-o *bandă de orbitali moleculari* π

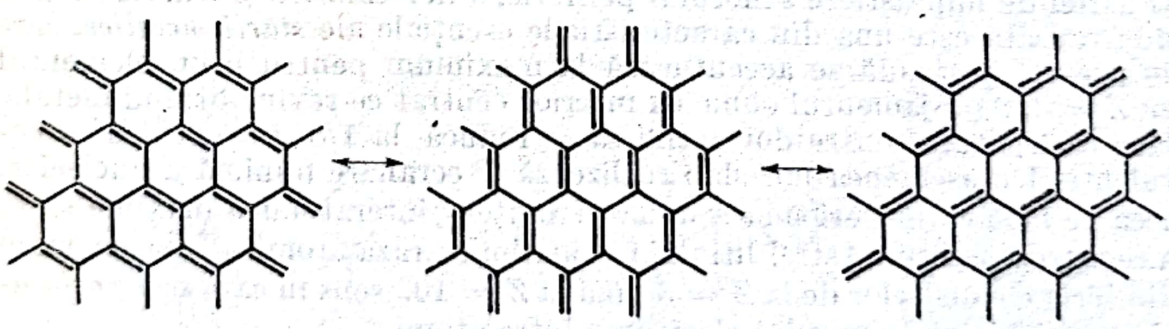


Fig. 38. — Structuri limită în grafit.

revenind fiecărei legături σ şi cîte 1/3 legătură π, fragment din orbitalii moleculari *extinşi* sau *delocalizaţi* (fig. 39).

O trăsătură specifică comună atomilor C şi H este aceea că numărul de electroni periferici este egal cu cel al substraturilor în care sînt conţinuţi. Această caracteristică comună face ca hidrocarburile şi derivaţii lor, substanţele organice, să se bucure de o stabilite remarcabilă, de inerţie chimică.

Scanned with OKEN Scanner

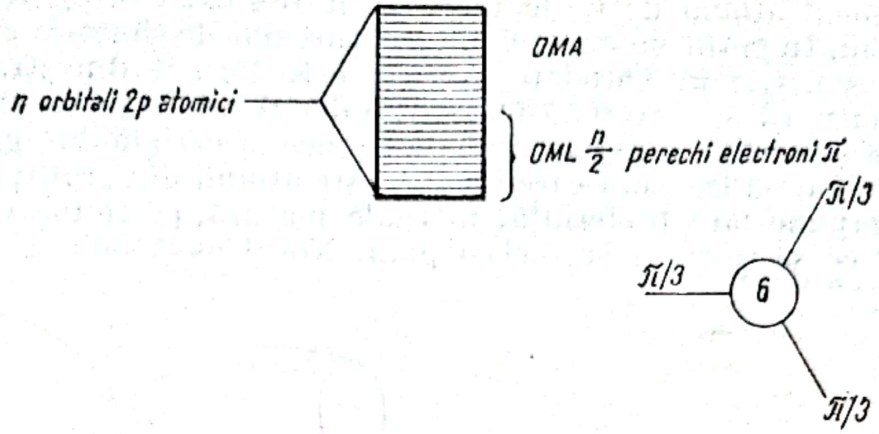


Fig. 39. — Formarea benzii de delocalizare în grafit.

Particularitatea borului ca element precedent al carbonului, avînd $Z = 5$, constă în faptul că pe cei 4 orbitali ai nivelului $n = 2$, dispune de un număr *mai mic* și anume de numai trei electroni, configurația învelișului periferic fiind $2s^2 2p^1$. De aici derivă caracterul cu totul particular al borului și compușilor săi. Deficiența de electroni, sau surplusul de orbitali față de aceștia, permite ca însăși legăturile σ să se *delocalizeze* cel puțin în parte. Borul elementar constă din unități icosaedrice de B_{12} legate între ele astfel că fiecărui atom de B îi revin 6 sau 7 vecini.

Norul electronic între doi atomi vecini se reduce în felul acesta la 50% [827, 2322, 2323] sau mai puțin din intensitatea unei covalențe, cum ar fi cazul dacă borul ar fi tricoordinat.

Intensitatea covalențelor scade și mai mult la elementul anterior cu $Z = 4$, beriliul. Aici în 4 orbitali disponibili se găsesc numai electronii $2s^2$, încît într-o împachetare compactă legătura unui atom de Be cu fiecare din cei 12 vecini ai săi să corespundă la numai 2/12 dintr-o covalență. O astfel de împrăștiere a norului periferic, o delocalizare și o divizare atît de avansată este una din caracteristicile esențiale ale *stării metalice*, care în această perioadă se accentuează la maximum pentru litiu, elementul cu $Z = 3$. Aranjamentul cubic cu interior centrat ce revine litiului metalic face ca legătura dintre doi vecini să se reducă la 1/8 din norul unei covalențe. Un asemenea nor slab realizează o ecranare minimă a nucleelor, ceea ce face ca în perioada a doua distanțele interatomice maxime să se înregistreze la litiu. Astfel litiului i se atribuie „raza atomică" cea mai mare din seria elementelor de la $Z = 3$ pînă la $Z = 10$, sens în care *scade delocalizarea* și *divizarea* norului electronic între atomi.

Urmărind evoluția legăturilor chimice în cadrul grupelor se observă că tăria legăturii la un element scade cu creșterea numărului său de ordine, cu care crește și caracterul difuz al norului electronic, în funcție de numărul de substraturi n și de numărul, de orbitali, n^2.

Pe de altă parte, o legătură σ de pildă deși își păstrează simetria cilindrică, ea slăbește ca tărie pe măsură ce numărul de suprafețe nodale interne ale orbitalilor ei crește. Astfel tăria legăturii X—H scade în grupa halogenilor (X) de la F către I [2322, 2323].

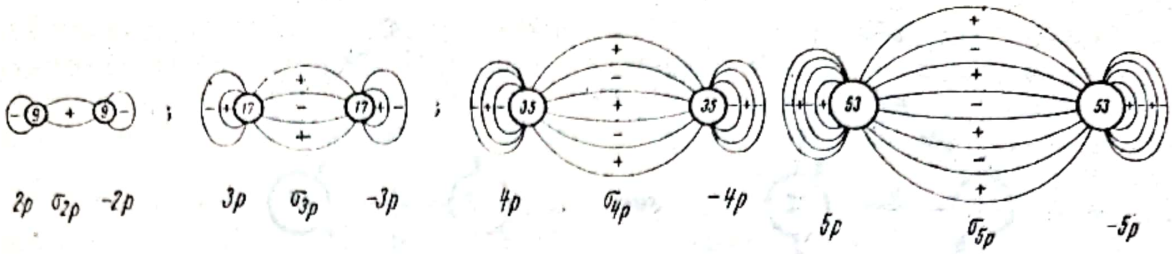


Fig. 40. — Formarea legăturilor σ_{ns} la halogeni, cu indicarea orbitalilor atomici de proveniență.

În ce privește moleculele biatomice ale halogenilor (fig. 40) tăria legăturii nu urmează întocmai această succesiune. Deși odată cu creșterea caracterului difuz al norului electronic în legătura dintre atomii de halogeni crește corespunzător și distanța internucleară din moleculele formate, tăria legăturii dintre atomi este maximă nu la F_2 ci la Cl_2, de la care scade către I_2, la care ajunge de intensitatea legăturii din F_2. Explicația acestui fapt devine evidentă dacă avem în vedere construcția stratului periferic, n, din învelișul electronic.

În combinațiile fluorului cei patru orbitali ai atomului F ($n = 2$), sînt integral ocupați de electroni, ca și la elementele precedente, oxigenul azotul și carbonul. Dar la elementele din perioadele mai mari atomii mai dispun și de orbitali d care pot interveni alături de orbitalii s și p la stabilirea și întărirea legăturilor formate. Astfel atomii de clor din Cl_2 pe lîngă legătura σ_{3p} ce o stabilesc, mai dispun, pe lîngă cei 2 orbitali $3p$ ocupați dar neimplicați în legătura σ, și de orbitali $3d$, liberi, dintre care cîte doi se potrivesc ca orientare cu orbitalii $3p$ astfel că cei doi atomi funcționează reciproc atît ca $p\pi$-donori, cît și ca $d\pi$-acceptori, în două planuri perpendiculare, prin care întăresc legătura Cl—Cl.

În figura 41 se reprezintă interacțiunea într-unul din planuri.

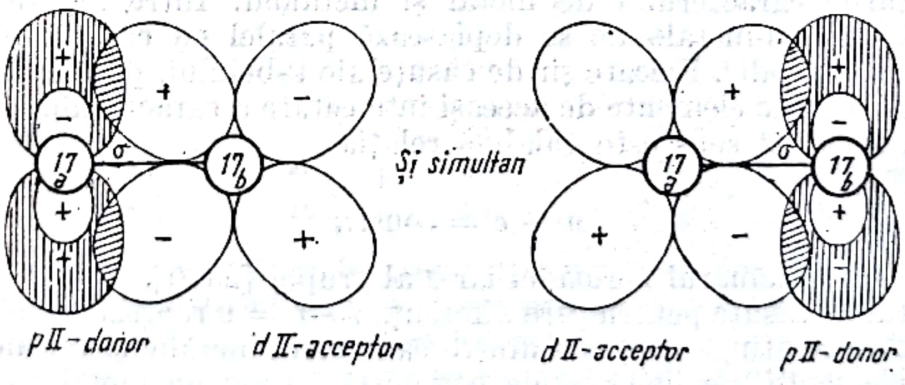


Fig. 41. — Interacțiuni de simetrie π în Cl_2.

În planul perpendicular pe acesta, există o a doua pereche de cîte 2 orbitali $3p$ ocupați și orbitali $3d$ liberi care interacționează la fel. Simplificat s-ar putea reda aceste interacțiuni prin folosirea de săgeți curbe arătate în figura 42.

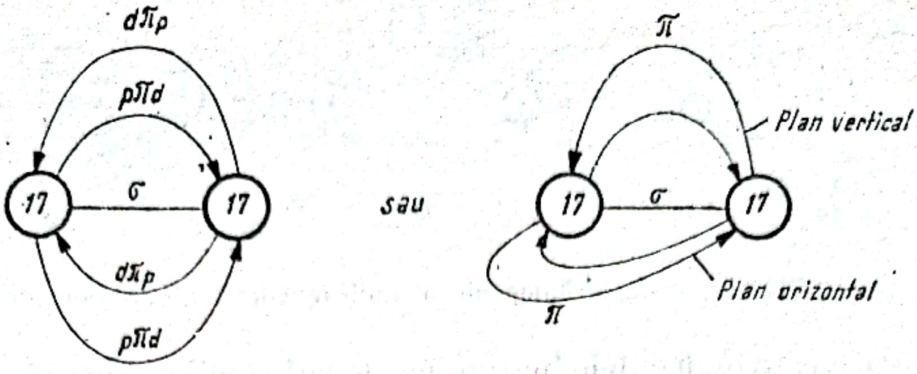


Fig. 42. — Reprezentarea simplificată a legăturilor π în atomii de clor cu orbitali *d*.

Dacă elementele perioadei 3 dispun de 3^2 orbitali, cele din perioadele mai mari dispun de încă mai mulţi, caracterul difuz se accentuează mai mult, iar acestea duc la slăbirea covalenţei în molecula de halogen şi întărirea forţelor van der Waals pe măsura creşterii lui *Z*.

Întărirea legăturilor prin participarea orbitalilor *d* se întîlneşte şi la celelalte grupe de elemente. Dar pe măsură ce ne îndepărtăm de grupa halogenilor se accentuează şi mai mult caracterul difuz al legăturilor, factor esenţial în apariţia şi accentuarea caracterului metalic la elemente. Corespunzător, în toate grupele „principale" elementele grele manifestă caracter de metale. Pe măsură ce numărul grupei este mai mic, ea conţine tot mai multe metale. Numărul de elemente metaloidice dintr-o grupă poate fi redat de relaţia :

$$\text{metaloizi} = \text{nr. grupei} - 2.$$

La grupele principale într-o perioadă *n*, primele *n* elemente sînt metalice ($n \neq 1$). În felul acesta în tabelul periodic caracterul metalic cel mai pronunţat se localizează în colţul de jos din stînga iar caracterul opus, cel metaloidic, este cel mai accentuat la elementele colţului de sus, din dreapta. Astfel elementele diagonal opuse franciu-fluor reprezintă extremităţile caracterului de metal şi metaloid. Între aceste extreme caracterul metal-metaloidic se deplasează paralel cu cealaltă diagonală a tabelului periodic. Fiecare şir de căsuţe ale tabelului, paralel cu această diagonală conţine elemente de aceeaşi intensitate a caracterului metal-metaloidic. În acest sens este valabilă relaţia

$$n - e = \text{const.},$$

în care *n* este numărul perioadei iar *e* al grupei [2320].

Şirul de căsuţe pentru care diferenţa $n - e = 0$ reprezintă elementele pentru care se atinge confuzia dintre caracterul metalic şi cel metaloidic. Aceste elemente, pe lîngă unele comportări tipic de metale, manifestă însuşiri proprii metaloizilor. Proprietăţile amfotere, caracterul oxido-reducător, conductibilitatea electrică sînt manifestări ale confuziei celor două caractere opuse.

Subgrupele B ale sistemului periodic, inclusiv lantanidele şi actinidele, din blocul elementelor *d* şi *f*, toate metale, conţin multe elemente în care atomii nu-şi compensează spinul electronic. Dacă din acest punct

de vedere în grupele principale o astfel de comportare apare numai excepţional la molecula O_2, în blocul elementelor *d* şi *f*, aceasta este regulă, o trăsătură generală a elementelor. Spinul necompensat duce la proprietăţi magnetice, atît în elementele libere cît şi în compuşii lor (v. de pildă [828]).

În rezumat se poate arăta că atomii elementelor se diferenţiază pe baza numărului de ordine *Z* după următoarele criterii :

— caracterul *difuz* al norului periferic (definit de *n*),

— gradul *divizării* norului periferic (definit de numărul de vecini, coordinanţa atomului) şi

— măsura *delocalizării* (definit de numărul orbitalilor n^2, de care dispun electronii periferici ai atomului).

Caracterul difuz este o proprietate atomică intrinsecă pe cînd divizarea şi delocalizarea apar numai odată cu legarea atomilor între ei.

Raportînd numărul de electroni pe care un atom îi implică în legături chimice (valenţa) la numărul de vecini între care aceştia se distribuie, putem afla *liganţa* atomului respectiv, adică procentul de nor electronic faţă de norul electronic al unei covalenţe [2323] astfel,

$$\frac{n}{\text{N.C.}}\ 100 = \text{liganţă}\ \%,$$

unde *n* reprezintă valenţa şi N.C. coordinanţa atomului.

În tabelul 3 se găsesc valorile procentuale ale raportului de mai sus.

TABELUL 3

Liganţa % ce revine atomilor, la coordinanţe mai frecvente

N.C. \ *n*	1	2	3	4	5	6
1	100	200	300	400	500	600
2	50	100	150	200	250	300
4	25	50	75	100	125	150
6	$16\frac{2}{3}$	$33\frac{1}{3}$	50	$66\frac{2}{3}$	$84\frac{1}{3}$	100
8	12,5	25	37,5	50	62,5	75
12	$8\frac{1}{3}$	$16\frac{2}{3}$	25	$33\frac{1}{3}$	$41\frac{2}{3}$	50

Pînă aici am examinat legarea între ei a atomilor de *acelaşi fel*, a atomilor aceluiaşi element chimic. Dacă atomii sînt *diferiţi* ($Z_1 \neq Z_2$) în principiu aceiaşi factori guvernează interacţiunile lor, cei enumeraţi mai sus. Dar pe lîngă ei apare un al patrulea, datorit diferenţei de constituţie a atomilor parteneri adică *diferenţei de ecranare* pe care o manifestă fiecare.

Deosebiri cantitative apar şi în privinţa primilor trei factori, care, combinaţi între ei, după modalitatea de legare a atomilor în compuşii chimici, duc la o diversificare complexă a legăturii chimice. Diferenţa de ecranare duce la o concentrare a norului electronic de legătură asupra atomilor mai puţin ecranaţi care astfel se *supraecranează*, se încarcă negativ

iar partenerul atomic mai bine ecranat se *dezecranează*, se încarcă pozitiv. Încercarea de a interpreta sarcinile electrice ale atomilor în compuși pe *această bază* se prezintă în cele ce urmează.

1.2.1.3.2. Interacțiuni dintre atomi ai elementelor diferite. Modelul eletronic elementar al legăturii chimice a oferit două tipuri principial diferite de interacțiuni atomice : covalența, ca împerechere de electroni și electrovalența ca transfer de electroni. În urma transferului (care de regulă trebuia să ducă la o *configurație* de gaz inert) iau naștere *ioni cu sarcini elementare* întregi, sfere încărcate electric ce se supun legilor electrostatice de interacțiuni : atracție între ioni de semn contrar și respingere dacă ionii poartă același semn. Măsurătorile pe baza difracției razelor X păreau să confirme existența ionilor cel puțin în halogenurile alcaline în care sarcinile ionilor erau „foarte aproape" de numere întregi, precum se prevedea prin modelul electronic.

Cu timpul s-a recunoscut însă tot mai mult că nu există o graniță între aceste tipuri limită de interacțiuni atomice : covalența adesea dădea semne de „deformare" către electrovalență și invers, electrovalența necesita ideea de „polarizare" către covalență.

Cu toate acestea *diferențierea principială* între cele două forme extreme de realizare a legăturii chimice s-a păstrat pînă azi, folosindu-se noțiunile de covalență, ca legătură dirijată în spațiu, și electrovalență sau *relație ionică*, ca interacțiune electrostatică, *fără vreo orientare spațială* anumită.

Modelul sferic pentru ioni a permis calcularea de „raze ionice", pe baza distanțelor internucleare rezultate din măsurători de difracție. Ionilor pozitivi, cationilor, le reveneau raze mai mici decît ale atomilor din care proveneau și decît ale anionilor, iar ionilor negativi raze mai mari, din cauza respingerii electrostatice a unui număr mai mare de electroni pe care-i au anionii în raport cu atomii de proveniență.

Atribuindu-se volumelor ionice mărimi precise, se puteau calcula rapoarte de raze ionice care să permită prevederea compatibilității ionilor de a se împacheta, în funcție de volumul golurilor dintre ionii mai voluminoși.

Aceste vederi asupra ionilor au permis sistematizarea unui bogat material asupra lor.

Cu progresul cercetărilor însă, s-a văzut că în multe cazuri comportarea reală a ionilor se abate de la cea prevăzută conform modelului sferic al ionilor și regulilor lor de împachetare. Aceste excepții, care umbreau „frumusețea" teoriei elaborate, nu puteau fi trecute cu vederea.

În primul rînd împachetarea ionilor de semn contrar dacă poate explica realizarea rețelelor ionice, nu poate da seama totodată și de consistența, de stabilitatea rețelei formate. Să examinăm acest aspect pe un exemplu îndeobște cunoscut, pe rețeaua clorurii de sodiu. Precum se știe, cationii de sodiu au ca vecini dispuși octaedric 6 anioni de clorură care la rîndul lor se învecinează tot octaedric cu cîte 6 cationi de sodiu. Totodată anionii de clorură se învecinează cubooctaedric cu 12 alți anioni (fig. 43).

Scanned with OKEN Scanner

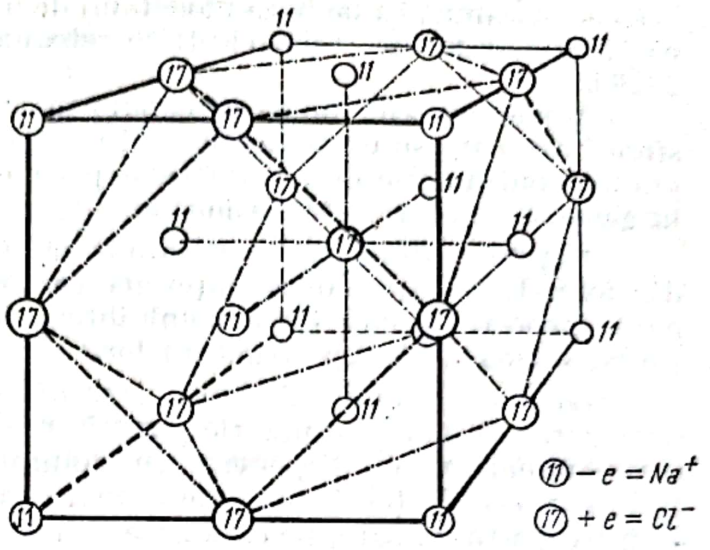


Fig. 43. — Rețeaua clorurii de sodiu.

Dacă distanța între nucleele ionilor de sodiu și de clor învecinați este r, atunci nucleele a doi anioni de clorură învecinați se află la distanța $r\sqrt{2}$ (fig. 44).

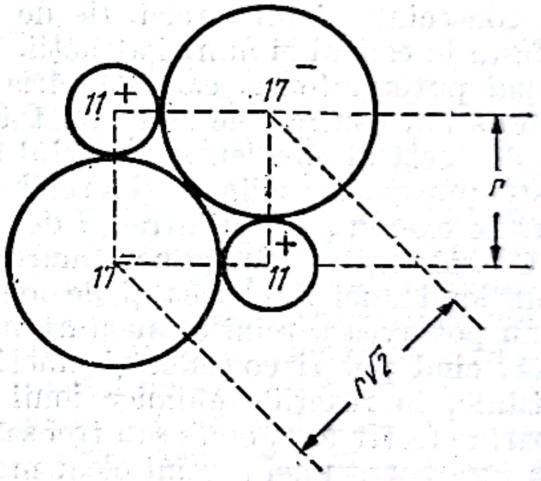


Fig. 44. — Distanțe internucleare relative Na—Cl și Cl—Cl în NaCl.

Forța de atracție, F_a, dintre un ion, fie el $Cl^{\ominus}$ și cei 6 ioni $Na^{\oplus}$ cu care se învecinează direct și forța de respingere, F_r, dintre același anion $Cl^{\ominus}$ și cei 12 anioni vecini ai săi din rețeaua de NaCl, sînt date de expresiile:

$$F_a = -6\frac{e^2}{r^2} \quad \text{și} \quad F_r = 12\frac{e^2}{2r^2} = 6\frac{e^2}{r^2},$$

în care e reprezintă sarcina $\pm e$, a ionilor rețelei, iar r distanța dintre nucleele ionilor de semn contrar. Se vede că avem

$$F_a + F_r = 0,$$

Scanned with OKEN Scanner

ceea ce înseamnă că pe baza modelului de împachetare a ionilor consideraţi ca sfere ce poartă sarcini electrice reţeaua nu s-ar putea constitui [827, 2322].

Modelul reţelei ionice concepută macroscopic prin aranjamentul unor sfere între care se exercită interacţiuni electrostatice duce, deci, la o flagrantă contradicţie cu realitatea experimentală a solidităţii, manifestată în general de toate reţelele ionice.

Experimental este bine stabilit că reţelele saline constau realmente din ioni. Explicaţia consistenţei acestor reţele se dobîndeşte prin examinarea aspectului ce-l ia modelul interacţiunii electrostatice dintre ioni, ţinînd seama de însăşi structura lor.

La nivel atomic atracţia şi respingerea electrostatică se exercită între sarcinile pozitive practic punctiforme ale nucleelor şi sarcinile negative nepunctiforme, dispersate în volumul ionului întreg. De aici rezultă că în expresia forţei de atracţie numai sarcina $+e$ a nucleului acţionează cu întreaga sa valoare, pe cînd aceea a norului electronic, pe direcţia interacţiunii, acţionează cu o valoare mult micşorată ($-e$). Urmează că F_a este cu mult mai mare decît F_r, încît avem totdeauna

$$F_a + F_r < 0$$

şi, în consecinţă, ionii reţelei, fie de semn contrar sau de acelaşi semn manifestă în cadrul ei numai atracţii. Între ionii de acelaşi semn atracţiile sînt mai puţin intense, cam de tăria forţelor van der Waals, iar între ionii de semn contrar ele sînt mai tari, ordinul lor de mărime apropiindu-se de acela al covalenţei. În felul acesta se poate explica nu numai consistenţa reţelelor saline ci şi a reţelelor formate de atomii gazelor inerte, în care se exercită numai atracţii de intensitatea forţelor van der Waals.

Consideraţii analoage ne lămuresc şi asupra sarcinilor efectiv purtate de ionii unei reţele, ca şi de ionii aflaţi în orice mediu condensat. Ionii nu pot avea sarcini elementare întregi decît în stare gazoasă, foarte diluată, cînd pot fi consideraţi cinetic independenţi, izolaţi. În soluţii, în cristale, în reacţiile chimice ionii monovalenţi, bivalenţi, trivalenţi, nu poartă efectiv una, două sau trei sarcini elementare întregi, ei nu ajung nici la încărcarea unei sarcini elementare întregi.

Se ştie că în atomii diferitelor elemente electronii periferici sînt reţinuţi cu diferite intensităţi. Uşurinţa cu care aceştia pot fi îndepărtaţi din atom este cu atît mai mare, cu cît ei sînt mai bine protejaţi de atracţia nucleului, mai bine *ecranaţi* prin interpunerea între electronii periferici şi nucleu a norului electronic al nivelelor interioare.

Energia cheltuită la eliminarea primului electron din atom, a celui mai slab legat, energia de ionizare, este o caracteristică atomică pentru atomul izolat.

Cel mai bine ecranaţi se dovedesc a fi electronii periferici ai atomilor alcalini, pe cînd electronii periferici din atomii gazelor inerte uşoare cunosc energiile cele mai mari de legătură, ei fiind cel mai puţin ecranaţi. Dintre atomii fără configuraţii inerte cesiul şi fluorul prezintă limitele extreme de ecranare pe care le pot avea atomii cu însuşiri chimice, adică aceia care au capacitatea să-şi modifice învelişul periferic.

Scanned with OKEN Scanner

Este de reţinut în legătură cu formarea ionilor Cs^+ şi F^- un fapt experimental important. La formarea acestora în stare gazoasă, din atomii respectivi izolaţi, conform reacţiilor,

$$Cs = Cs^+ + e \qquad 3{,}9 \text{ eV}$$
$$F + e = F^- \qquad -3{,}6 \text{ eV}$$

se absoarbe în cazul formării ionului Cs^+ cu 0,3 eV mai multă energie decît se degajă la formarea ionului F^-. Extreme din punctul de vedere al uşurinţei cu care trec în ioni cu sarcini de semn contrar, cesiul şi fluorul se diferenţiază totuşi în privinţa intensităţii acestei tendinţe. Zicem că diferenţa de 0,3 eV dintre energiile de formare a ionilor respectivi reprezintă o măsură pentru dezecranarea mai mare din ionul Cs^+ decît supraecranarea din ionul F^-, fiecare în raport cu atomul din care provine.

La contactul dintre cei doi ioni, la formarea lor în reacţia de combinare directă, amîndoi ionii îşi micşorează sarcina faţă de cea elementară, pe care o are individual, în stare gazoasă. La contactul dintre Cs^+ şi F^- cationul de cesiu, în virtutea diferenţei energetice de 0,3 eV, se acoperă cu o parte din norul periferic al anionului pînă cînd la ambele nuclee, de Cs şi F, se realizează aceeaşi ecranare. Dar prin aceasta s-a stabilit o porţiune de nor electronic comun între cele două nuclee, o *fracţiune de covalenţă*, datorită căreia şi în măsura căreia se micşorează sarcinile elementare întregi ale ionilor care devin subunitare : $|\delta| < 1$ [2322, 2323].

Despre proporţia de covalenţă şi despre valoarea sarcinii parţiale efective a ionilor ne vom ocupa în paragraful 1.2.2.3.

Perechea de ioni $Cs^{\delta+}$ $F^{\delta-}$ nu constituie o unitate stabilă pentru un compus ca fluorura de cesiu, nu se atinge stabilitatea prin formarea unei „molecule" biatomice simple. Cationul de cesiu, dispunînd de numeroşi orbitali periferici ($n^2 = 36$), se „ambalează" cu mai mulţi anioni de fluorură, generîndu-se astfel starea salină, *reţeaua ionică*. Cum însă în reţea, acoperirea de sarcină revine din partea a 6 vecini — reţeaua fiind de tip NaCl — acoperire ce nu se poate schimba global întrucît este vorba de aceleaşi nuclee şi electroni, pe fiecare direcţie se asigură un nor comun egal cu a *şasea* parte din aceea a perechii de ioni în stare gazoasă [827, 2322, 2323]. Ecranarea nucleelor vecine fiind mai slabă, ne putem aştepta la distanţe internucleare *mai mari*. Experienţa confirmă aceste prevederi :

2,3453 Å pentru perechea de ioni CsF,
3,005 Å pentru reţeaua de CsF.

Cu alte cuvinte, norul comun în reţea fiind divizat pe 6 direcţii, ecranarea dintre nuclee scade, iar distanţa internucleară creşte [2323].

Concluzia pe care o tragem din acest exemplu este că în compuşii chimici nu putem avea atomi în întregime ionizaţi căci diferenţele de ecranare sînt întotdeauna mai mici decît la cesiu şi fluor. În fază condensată reţelele nu sînt integral ionice [1606, 2493].

Evaluările cantitative ale gradului de ecranare-dezecranare ale atomilor în compuşii lor sînt încă foarte vagi. Citîndu-l pe C. A. Coulson [712] putem spune că „există un soi de relaţie de incertitudine în cunoştinţele

Scanned with OKEN Scanner

TABELUL 4

Electronegativităţile elementelor

(rîndul 1, sub simbol, după Allred-Rochow [56], rîndul 2, după Pauling [55] şi rîndul 3, după Mulliken [2408])

H 2,1—2,2																	He
Li 0,97 1,0 0,94	Be 1,47 1,5 1,46											B 2,01 2,0 2,01	C 2,50 2,60 2,63	N 3,07 3,05 2,33	O 3,50 3,50 3,17	F 4,10 3,90 3,91	Ne
Na 1,01 0,9 0,93	Mg 1,23 1,2 1,32											Al 1,47 1,5 1,81	Si 1,74 1,90 2,44	P 2,06 2,15 1,81	S 2,44 2,60 2,41	Cl 2,83 3,15 3,00	Ar
K 0,91 0,8 0,80	Ca 1,04 1,0 —	Sc 1,20 1,3 —	Ti 1,32 1,6 —	V 1,45 — —	Cr 1,56 — —	Mn 1,60 — —	Fe 1,64 — —	Co 1,70 — —	Ni 1,75 — —	Cu 1,75 — 1,36	Zn 1,66 — 1,49	Ga 1,82 — 1,95	Ge 2,02 1,90 —	As 2,20 2,10 1,75	Se 2,48 2,55 2,23	Br 2,74 2,95 2,76	Kr
Rb 0,89 0,8 —	Sr 0,99 1,0 —	Y 1,11 1,3 —	Zr 1,22 — —	Nb 1,23 — —	Mo 1,30 — —	Tc 1,36 — —	Ru 1,42 — —	Rh 1,45 — —	Pd 1,35 — —	Ag 1,42 — 1,36	Cd 1,46 — 1,4	In 1,49 — 1,80	Sn 1,72 1,90 —	Sb 1,82 2,05 1,65	Te 2,01 2,30 2,10	I 2,21 2,65 2,56	Xe
Cs 0,86 0,7	Ba 0,97 0,9	La* 1,08	Hf 1,23	Ta 1,33	W 1,40	Re 1,46	Os 1,52	Ir 1,55	Pt 1,44	Au 1,42	Hg 1,44	Tl 1,44	Pb 1,55	Bi 1,67	Po 1,76	At 1,96	Rn
Fr 0,86	Ra 0,97	Ac** 1,00															
				*Ce 1,06 **Th 1,11	Pr 1,07 Pa 1,14	Nd 1,07 U 1,22	Pm 1,07 Np 1,22	Sm 1,07 Pu 1,22	Eu 1,01 Am	Gd 1,11 Cm	Tb 1,10 Bk	Dy 1,10 Cf 1,2	Ho 1,10 Es apreciat	Er 1,11 Fm	Tm 1,11 Md	Yb 1,06 No	Lu 1,14 Lw

Scanned with OKEN Scanner

noastre asupra structurii moleculare; cu cît încercăm a descrie molecula cu o acurateţe mai mare, cu atît devine mai puţin clară descrierea legăturilor sale constitutive".

Proprietatea unui atom de a atrage către sine norul electronic al covalenţei, se numeşte *electronegativitate relativă*. Ea a fost calculată pe diverse căi [221]. Valorile numerice obţinute diferă relativ mult între ele (tabelul 4). Cele mai multe valori au fost calculate pe baza relaţiei

$$X = 0{,}359\frac{Z^*}{r^2} + 0{,}744,$$

unde Z^* este sarcina nucleară efectivă calculată pe baza parametrilor de ecranare Slater, iar r jumătatea distanţei internucleare din molecula biatomică (reală sau ipotetică) a elementului, în Ångströmi.

Utilizînd *coeficienţii de electronegativitate*, X, s-au propus formule care să dea *polaritatea unei legături* covalente între doi atomi A şi B, pe baza valorii pozitive a diferenţei

$$|X_A - X_B|.$$

Polaritatea legăturii se exprimă de obicei în procente de caracter ionic I_{AB}, între atomii A şi B, restul pînă la 100 reprezentînd partea de contribuţie a covalenţei în legătura chimică.

Cea mai simplă (şi cea mai puţin exactă!) formulă care exprimă procentul de caracter ionic este următoarea:

$I_{AB} = 50|X_A - X_B|$; $I_{AB} = 100$ dacă $|X_A - X_B| \geqslant 2$ [1156, 1157].

O relaţie mai complicată care duce la valori apropiate de această relaţie este dată în [741].

Alte două relaţii redau caracterul ionic mai puţin pronunţat:

$$I_{AB} = 16|X_A - X_B| + 3{,}5|X_A - X_B|^2 \quad [1258]$$

şi

$$I_{AB} = 100[1 - e^{-0{,}25|X_A - X_B|^2}] \quad [2273].$$

Ultima relaţie este a lui L. Pauling şi se pare că redă cel mai rezonabil procentul de caracter ionic.

Reprezentarea grafică a celor patru relaţii permite citirea procentului de caracter ionic din diferenţele de *electronegativitate* (fig. 45).

Din grafic se observă abaterile extreme ce se înregistrează la $|X_A - X_B| \sim 2$: în timp ce unele curbe dau un caracter ionic, practic de 100%, alta abia depăşeşte 40%.

Asemenea diferenţe denotă că aprecierea deformărilor ce le suferă norul comun dintre atomi este încă departe de a fi satisfăcătoare. În cele ce urmează ne vom servi de curba lui Pauling dar utilizînd coeficienţii stabiliţi pe baza electronegativităţilor calculate în funcţie de ecranare [56].

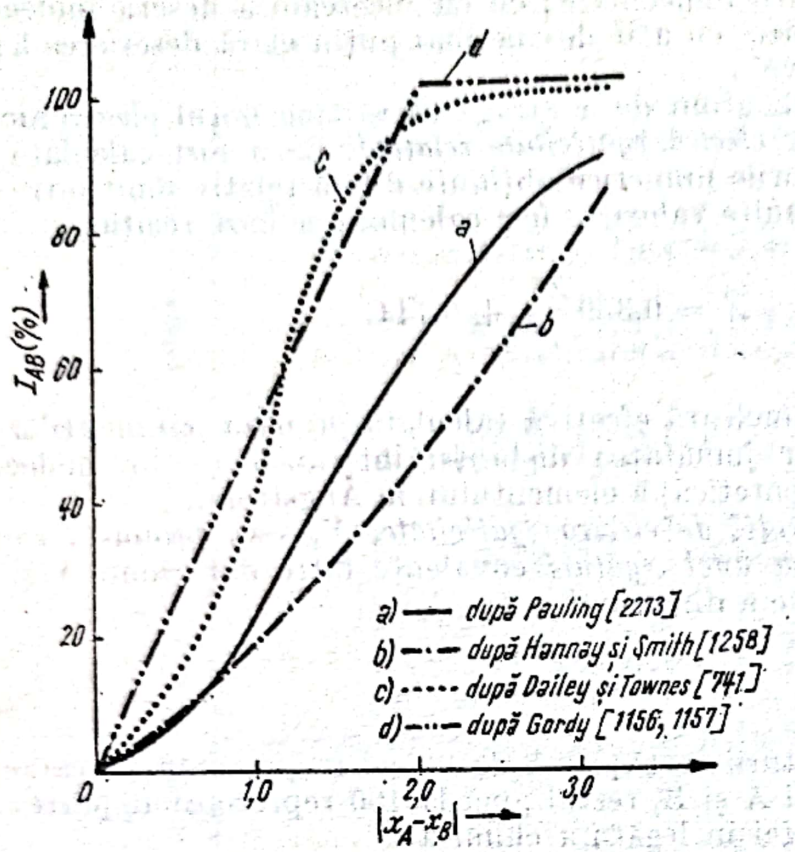


Fig. 45. — Procent de caracter ionic în funcție de diferențele de electronegativitate, după diverși autori.

Pentru o mai bună evaluare a procentului de caracter ionic $I\%$ ce revine unei legături chimice pe baza relației lui Pauling se pot folosi datele din tabelul 5. Este de subliniat faptul că pînă în prezent polaritatea legăturilor chimice a fost tratată cantitativ numai pentru cazul cel mai simplu, al unui compus binar AB, mai precis, a fost tratată numai covalența într-o moleculă biatomică AB [1606].

TABELUL 5

Procentul de caracter ionic, $I\%$ în funcție de $|X_A - X_B|$

$\|X_A - X_B\|$	$I\%$	$\|X_A - X_B\|$	$I\%$	$\|X_A - X_B\|$	$I\%$
0,1	0,5	1,2	30	2,3	73
0,2	1	1,3	34	2,4	76
0,3	2	1,4	39	2,5	79
0,4	4	1,5	43	2,6	82
0,5	6	1,6	47	2,7	84
0,6	9	1,7	51	2,8	86
0,7	12	1,8	55	2,9	88
0,8	15	1,9	59	3,0	90
0,9	19	2,0	63	3,1	91
1,0	22	2,1	67	3,2	92
1,1	26	2,2	70	3,3	93

În cele ce urmează vom încerca să facem o prezentare generalizată a problemei și pentru compuși mai complicați.

Reluînd exemplul fluorurii de cesiu, și cunoscînd electronegativitățile relative prin coeficienții înscriși în tabelul 4 se găsește că

$$X_F - X_{Cs} = 3{,}24.$$

Acestei diferenţe de electronegativitate îi corespunde, după Pauling (fig. 45 şi tab.5), un procent de caracter ionic $I_{CsF} \cong 93\%$, ceea ce înseamnă că din norul electronic al unei covalenţe se extinde asupra cesiului numai 7%. Ecranarea produsă în acest fel situează nucleele perechii de ioni

$$\overset{0,93+0,93-}{CsF} \quad ; \quad \delta \pm = 0,93$$

la distanţa de 2,3453 Å. În reţeaua cristalină numărul de coordinaţie, *coordinanţa*, se modifică, precum s-a mai spus, de la 1 la 6, dar prin aceasta sarcina parţială a ionilor nu se schimbă [2323]; *localizarea la fluor* a norului electronic de legătură *păstrează aceeaşi valoare, dar norul comun se divide la 6*, încît cota parte din covalenţa de 7% pentru două nuclee vecine revine la $\frac{7\%}{6} = 1,17\%$ dintr-o covalenţă. În practică aceasta se neglijează, considerînd că CsF este un compus prin excelenţă ionic. Scăderea procentului de covalenţă de la 7 la 1,17% între cîte două nuclee vecine determină creşterea distanţei internucleare la 3,005 Å, întrucît ecranarea slăbeşte. Dacă mai ţinem seama de faptul că între doi atomi o covalenţă înseamnă distribuţia în jurul fiecărui nucleu în proporţie de 50% a norului, atunci în spaţiul ionic al cesiului se înregistrează o creştere de numai 3,5% a norului electronic sau, pe o direcţie din cele 6, de numai 0,58%, ceea ce în determinările experimentale curente se situează printre valorile neglijabile.

Faptul că nu se produce un transfer electronic *complet* de la cesiu la fluor are o importanţă principială. Aceasta denotă că *cesiul ionic cu sarcina +1 este mai electronegativ decît fluorul anionic cu o sarcină întreagă −1*, deşi ca atom cesiul este cel mai puţin electronegativ dintre elemente iar fluorul cel mai electronegativ. Prin urmare electronegativitatea creşte cu dezecranarea şi descreşte cu supraecranarea atomilor [827, 2322, 2323]. Inversarea electronegativităţilor acestor atomi parteneri dovedeşte acest fapt, altfel nu s-ar produce o parţială contribuţie covalentă la interacţiunea dintre ionii lor. Valoarea sarcinii parţiale este o măsură a gradului de ecranare şi dezecranare la care *electronegativităţile celor doi parteneri devin egale* [827, 2323].

În prima aproximaţie putem admite că egalizarea electronegativităţilor corespunde cu media aritmetică a electronegativităţilor partenerilor. Rezultă astfel *o electronegativitate medie* corespunzătoare sarcinilor parţiale ale atomilor [2323]. Astfel, pentru fluorura de cesiu electronegativitatea medie este :

$$\bar{X}_{CsF} = \frac{X_{Cs} + X_F}{2} = \frac{0,86 + 4,10}{2} = 2,48.$$

Prin urmare fluorul asumîndu-şi o sarcină parţială de 0,93− suferă o scădere în electronegativitate pînă la 2,48 pe cînd cesiului de sarcină parţială de 0,93+ îi creşte electronegativitatea de la 0,86 pînă la 2,48.

Grafic putem reprezenta aceasta arătînd cu săgeţi curbe schimbarea electronegativităţii atomilor pînă la valoarea mediei şi sarcina parţială aferentă (fig. 46).

Se poate pune întrebarea dacă electronegativitatea variază liniar sau nu în funcţie de sarcina parţială. Un răspuns satisfăcător obţinem

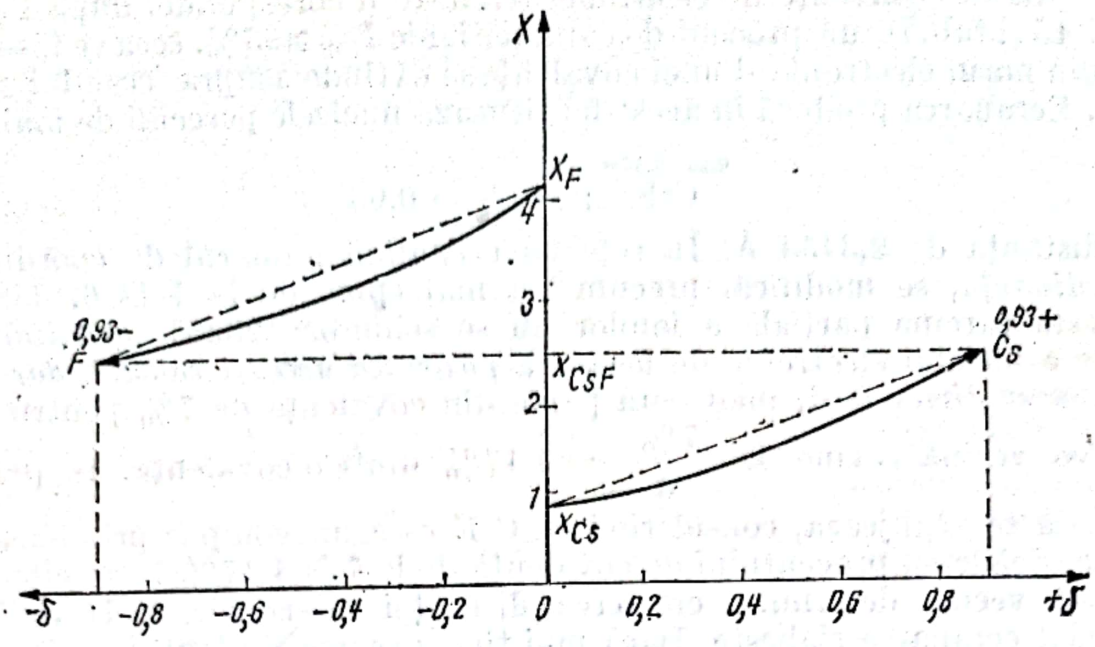


Fig. 46. — Modificarea electronegativității atomilor cu creșterea sarcinii parțiale în CsF.

dacă reprezentăm grafic (fig. 47) tensiunile de ionizare ale electronilor „de valență" — periferici — din atomii gazelor inerte (acești electroni fiind aproape la fel ecranați). Se observă că pe mici porțiuni curbele se pot considera drepte. Așadar, extrapolarea între 0 și 1 electron este bine aproximată, dacă dezecranarea se consideră liniară ca și extrapolarea către sarcini parțiale negative.

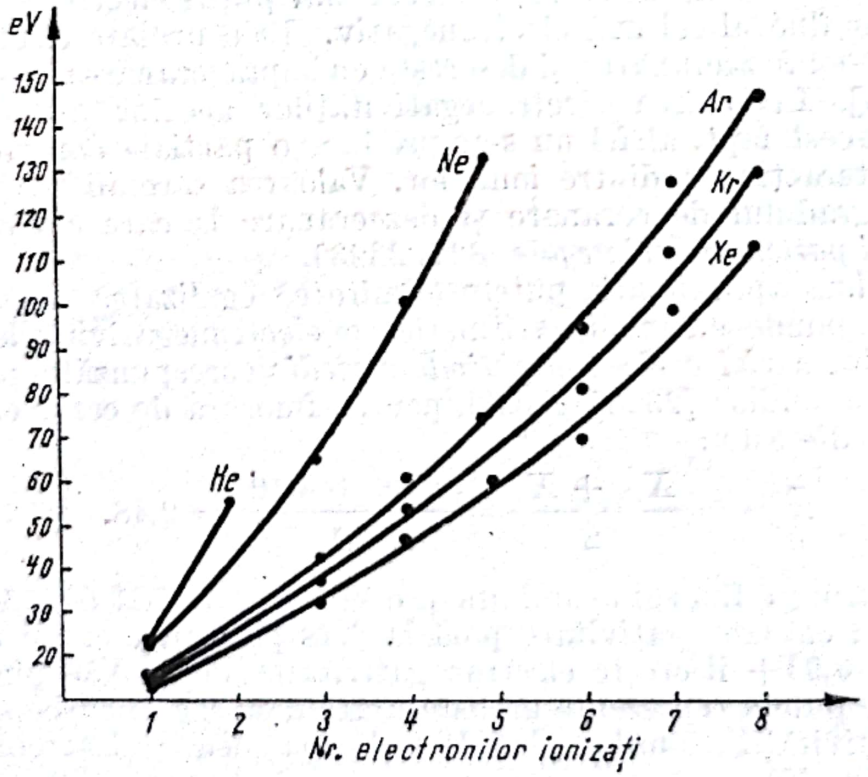


Fig. 47. — Tensiunile de ionizare pentru electronii periferici ai gazelor inerte. Pe mici porțiuni curbele se pot considera ca drepte.

Scanned with OKEN Scanner

Exemplul discutat pînă acum reprezintă compusul chimic rezultat din atomi cu ecranări extreme ale norului lor periferic, cu coeficienţii de electronegativitate cei mai diferiţi. Celelalte elemente prezintă ecranări intermediare şi diferenţe mai mici între coeficienţii de electronegativitate, de pildă pentru elementele perioadei a doua valorile acestora sînt :

Element	Li	Be	B	C	N	O	F
Sarcina nucleară efectivă Z^*	1,3	1,95	2,4	3,25	3,9	4,55	5,2
Coeficient de electronegativitate (rotunjit)	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4

Sarcinile nucleare efective se calculează potrivit regulilor lui Slater (p. 50) iar coeficienţii de electronegativitate pe baza relaţiei de la p. 77.

Pornind de la ipoteza că *în nici un compus chimic sarcina elementară ± 1 nu poate fi atinsă* întrucît nici la diferenţa cea mai mare între electronegativităţi ea nu se realizează, *admitem că procentul de caracter ionic este* de fapt *procentul din sarcina elementară pînă la care un atom este capabil să se dezecraneze* [2323]. Folosind aceste consideraţii putem calcula atît electronegativitatea medie ce se stabileşte într-un compus oarecare, cît şi sarcina parţială ce revine fiecărui atom dintr-însul la electronegativitatea medie respectivă.

Să aplicăm cele spuse la cîteva exemple. În fluorura de calciu se calculează o electronegativitate medie de

$$\bar{X}_{CaF_2} = \frac{X_{Ca} + 2X_F}{3} = \frac{1{,}04 + 2 \cdot 4{,}1}{3} = \frac{9{,}24}{3} = 3{,}08,$$

iar diferenţa $X_F - X_{Ca} = 3{,}06$ corespunde unui procent de caracter ionic de circa 90%, ceea ce face ca dezecranarea la calciu să se oprească la $\delta = 0{,}9+$ şi ca urmare fluorului să-i revină cîte o sarcină parţială $\frac{\delta}{2} - = -0{,}45-$. Schimbarea electronegativităţilor se redă în graficul din figura 48 :

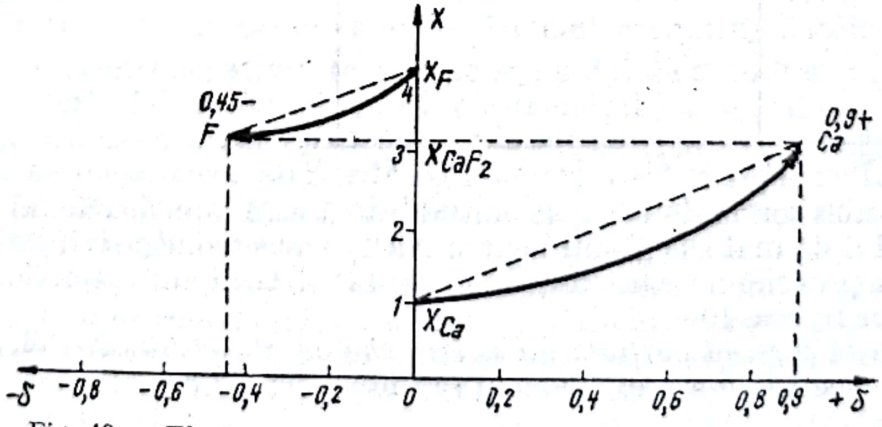


Fig. 48. — Electronegativitatea medie şi sarcinile parţiale în CaF_2.

Scanned with OKEN Scanner

Prin urmare, din norul electronic corespunzător la două legături rămîne numai un nor de $2-0,9 = 1,1$ covalenţă, care, divizat pe cele 8 direcţii din reţeaua cubică a CaF_2, reprezintă pe o direcţie

$$100\,\frac{2-0,9}{8} = \frac{1,1}{8}\,100 = 13,85 \cong 14\,\%$$

dintr-o covalenţă (la acoperirea completă, $\delta = 0$, s-ar calcula 25% din norul unei covalenţe). Fluorului tetraedric îi revine acelaşi procent

$$100\,\frac{1-0,45}{4} \cong 14\,\%,$$

ceea ce constituie o verificare.

Considerînd extreme posibile pentru CaF_2, adică Ca^0F^0 şi $Ca^{2\oplus}F_2^{\ominus}$, putem spune că între doi vecini calciul atomic funcţionează donor în proporţie de $25-14 = 11\,\%$ şi fluorul funcţionează invers, ca acceptor, în aceeaşi proporţie. Acesta este deci *procentul de ionizare în reţea*. Pe de altă parte putem spune că ionul de $Ca^{2\oplus}$ acţionează acceptor în proporţie de 14% în măsura în care şi fluorul ionic este donor, ceea ce reprezintă procentul de *deformare covalentă* în reţea.

Atribuind prin urmare procentului de caracter ionic semnificaţia de sarcină parţială maximă, aflăm în procente de covalenţă norul comun între cîte doi vecini din reţea.

Să observăm că la o electronegativitate medie mai mare, fluorului îi revine o sarcină parţială negativă mai mică ($-\delta_F = 0,93-$ în CsF cu $\bar{X} = 2,48$ şi $-\delta_F = 0,45-$ în CaF_2 cu $\bar{X} = 3,08$).

Un alt exemplu, pe care să putem urmări şi distanţele interatomice, în funcţie de starea de agregare, să fie clorura de aluminiu. La temperaturi ridicate $AlCl_3$ se consideră monomer şi cu molecula covalentă iar la temperaturi mai joase moleculele dimerizează.

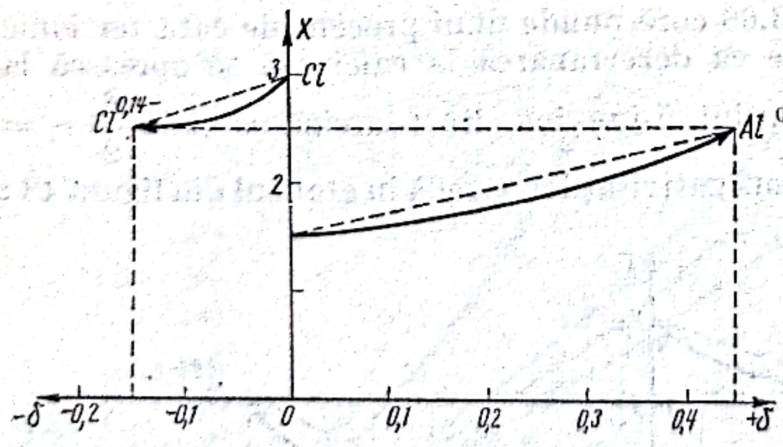


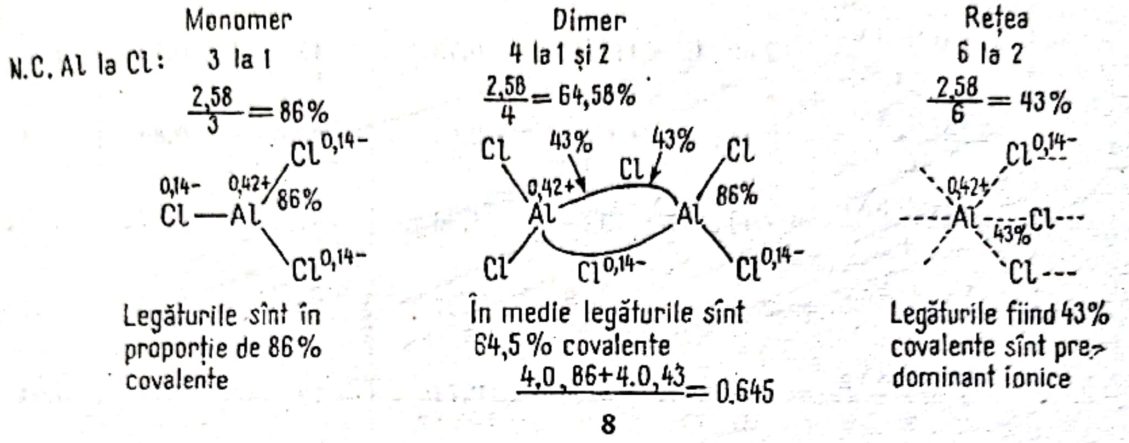
Fig. 49. — Electronegativitatea medie şi sarcinile parţiale în $AlCl_3$.

Reţeaua solidă de $AlCl_3$ se consideră că este ionică. Făcînd un calcul similar celui de mai sus găsim pentru $AlCl_3$ o electronegativitate medie de 2,49 şi un procent de caracter ionic de 42%. Graficul sarcinilor parţiale este dat în figura 49.

Această sarcină parţială nu se schimbă cu structura. Astfel, în $AlCl_3$, din norul electronic a trei covalenţe rămîne

$$3 - 0,42 = 2,58,$$

ceea ce este același lucru cu a spune în $Al^{3\oplus}Cl^{\ominus}_3$ sarcina acoperită este 2,58. Ceea ce se schimbă cu structura este numărul de vecini, *coordinanța*, și în funcție de aceasta *gradul de divizare* a norului comun care corespunde la 2,58 „covalențe", precum urmează :



Din aceste exemple reiese clar importanța coordinanței în definirea caracterului ionic al unei legături : *creșterea coordinanței* duce la *creșterea măsurii în care se divizează norul comun*, ceea ce are ca efect scăderea ecranării nucleelor respective și creșterea distanțelor internucleare (în dimer clorul de punte are distanțe Al—Cl mai mari decît ale atomilor de Cl marginali).

1.2.1.4. Electronegativități atomice medii. Din cele arătate pînă acum rezultă că în diferiții compuși atomii unuia și aceluiași element poartă sarcini parțiale diferite, în funcție de electronegativitatea medie din compușii respectivi. Ne este dată astfel posibilitatea să urmărim sistematic modificarea sarcinii parțiale în funcție de electronegativitatea medie în diferiți compuși ai aceluiași atom.

Luînd ca exemple cîțiva din compușii aluminiului putem calcula electronegativitățile medii din aceștia — pe baza formulelor de compoziție stoechiometrică — și din diferențele lor putem evalua sarcinile parțiale, pe baza procentului de caracter ionic. Tabelul 6 conține datele necesare.

Pentru electronegativitatea medie în oxidul de aluminiu s-au utilizat cele trei valori ale coeficienților de electronegativitate, după Rochow, Pauling și Mulliken (vezi tabelul 4), pentru a se putea aprecia limitele între care se încadrează abaterile ce rezultă, abateri reprezentate grafic în figura 50. Același lucru se deduce și din datele pentru $AlCl_3$ din tabelul 6 și valorile de mai sus.

Linia dreaptă care unește electronegativitatea aluminiului fără sarcină cu punctul ce reprezintă aluminiul din trifluorură reprezintă cu aproximație creșterea electronegativității cu sarcina parțială pozitivă. Aici abaterile punctelor sînt relativ mari (vezi tabelul 6).

Construind grafice pentru alte elemente de pildă pentru fluor, sau sodiu, punctele se situează foarte aproape de o dreaptă.

TABELUL 6

Cîţiva compuşi de Al şi sarcinile purtate de atomii componenţi

Compus	Electronegativitatea medie $\overline{X}$	$X_{Al} - X_{partener}$	I%	Sarcini parţiale	
				la Al	la partener
AlH_3	$\frac{X_{Al} + 3X_E}{4} = 2{,}02$; E = H	0,73	13	0,12	0,04–
AlF_3	$\frac{X_{Al} + 3X_E}{4} = 3{,}44$; E = F	2,63	82,6	0,84	0,28–
$AlCl_3$	$\frac{X_{Al} + 3X_E}{4} = 2{,}49$; E = Cl	1,36	37,3	0,372	0,124–
$AlBr_3$	$\frac{X_{Al} + 3X_E}{4} = 2{,}42$; E = Br	1,27	33	0,33	0,11–
AlI_3	$\frac{X_{Al} + 3X_E}{4} = 2{,}025$; E = I	0,74	13	0,12	0,04–
Al_2S_3	$\frac{2X_{Al} + 3X_S}{5} = 2{,}05$	0,97	21	0,21	0,14–
AlN	$\frac{X_{Al} + X_N}{2} = 2{,}27$	1,60	47	0,47	0,47–
Al_4C_3	$\frac{4X_{Al} + 3X_C}{7} = 1{,}91$	1,03	23	0,16	0,24–
Al_2O_3	X Rochow = 2,69	2,03	64	0,645	0,43–
	X Pauling = 2,70	2,00	64	0,645	0,43–
	X Mulliken = 2,63	1,36	37	0,37	0,24–

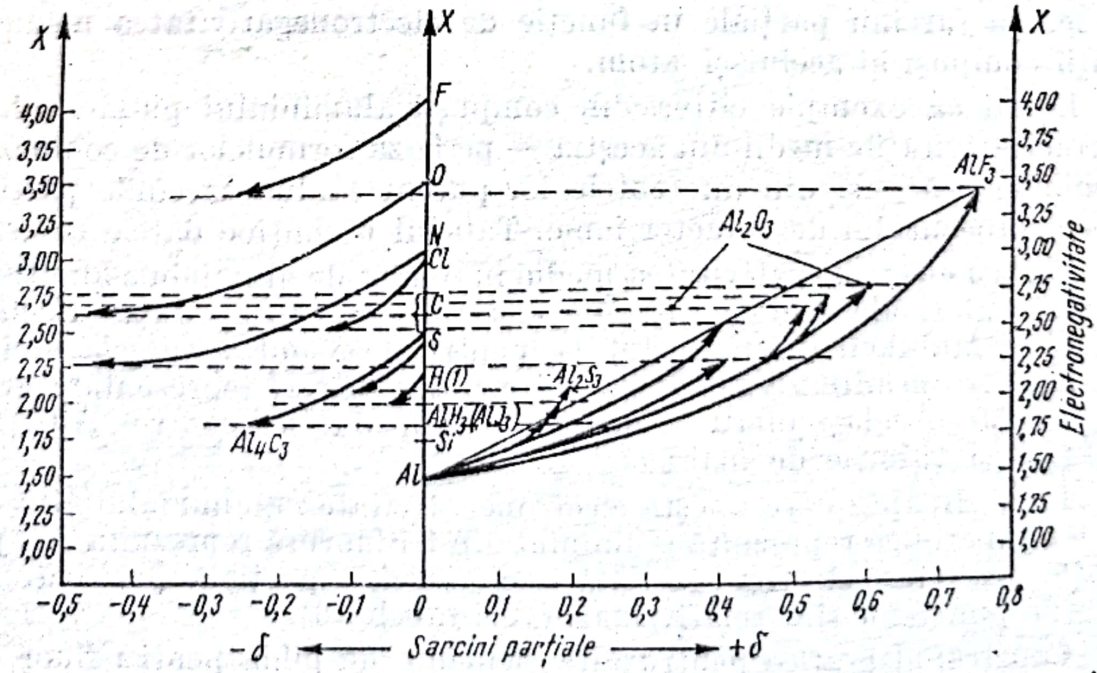


Fig. 50. — Electronegativităţi medii diferite ce revin aluminiului în diverşi compuşi.

Din graficele mai multor elemente s-au reunit drepte ce dau cu aproximaţie sarcinile parţiale de o anumită electronegativitate pentru elementele respective (fig. 51).

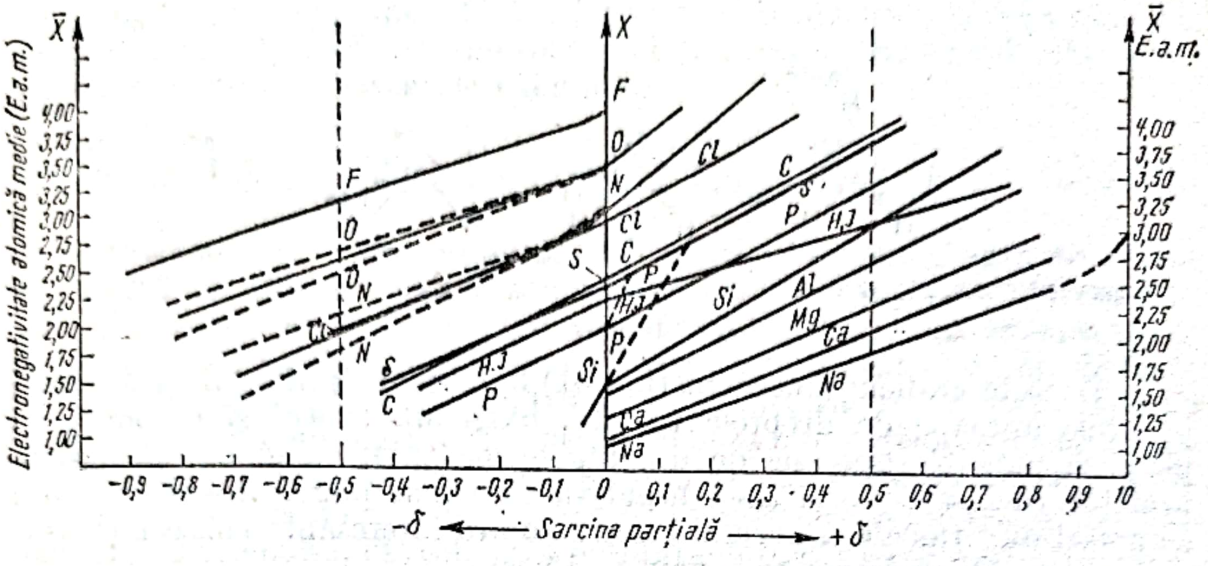


Fig. 51. — Reprezentarea variaţiei electronegativităţii unor elemente cu sarcina parţială (pentru elementele nereprezentate se pot face interpolări). Evaluările sînt aproximative (la O şi N s-au redat cîte două linii întrerupte ca limite între care se împrăştie valorile concrete). La elementele ce pot stabili legături d_π se constată pante mai mari (Si şi P).

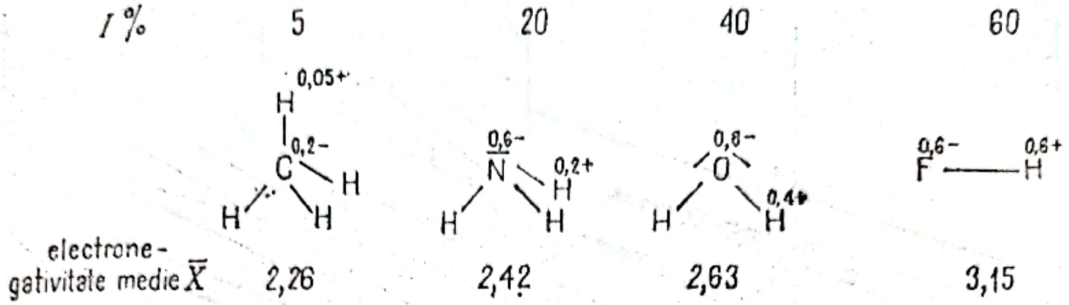
În această reprezentare se poate vedea că unele elemente, cum sînt Si sau P, au pe lîngă dreapta care redă sarcinile parţiale şi cîte o altă dreaptă trasată punctat. Dreapta plină se verifică pentru compuşii acestor elemente cu elementele din perioada a doua, iar cea trasată punctat corespunde compuşilor formaţi cu parteneri din aceeaşi perioadă, 3. De la oxigen şi azot, de asemenea s-au trasat şi cîte două linii punctate pentru a se arăta limitele între care se situează electronegativităţile acestor elemente în funcţie de partener.

Cu toate abaterile existente graficul poate fi utilizat pentru evaluarea sarcinilor parţiale, în compuşii ternari sau chiar mai complicaţi, după cum se va arăta mai departe.

Majoritatea elementelor metalice cu coeficienţi de electronegativitate mai mici decît 2 se pot interpola prin drepte paralele cu cele de electronegativitate apropiată.

S-a spus că procentul de caracter ionic exprimă dezecranarea maximă la care ajunge un atom în raport cu partenerul său şi corespunde cu fracţiunea de sarcină elementară pozitivă la care ajunge atomul respectiv. Dimpotrivă, supraecranarea peste valoarea dată de procentul de caracter ionic devine posibilă dacă de pe urma hibridizării apare o accentuată descentrare a norului electronic determinînd orientarea lui spre direcţii preferenţiale. Caracterul puternic direcţionat pe care-l imprimă hibridizarea tetraedrică sp^3 la elementele perioadei a doua, de la carbon la fluor,

face ca procentul de caracter ionic să se refere la fiecare legătură în parte în compușii acestor elemente, cu hidrogenul de pildă. Valorile (rotunjite) ale sarcinilor parțiale sînt astfel :



Dacă în graficul precedent (fig. 51) hidrogenul și fluorul își situează punctele aproape de dreptele trasate, oxigenul, azotul și carbonul își plasează punctele aproape de dreapta elementului cu număr de ordine următor căci sarcina parțială negativă este mai mare. Efectele acestei cumulări direcționale a norului electronic are interesante consecințe asupra proprietăților despre care vom mai vorbi.

În compușii chimici cu alte elemente decît hidrogenul cumulări de sarcini negative nu se petrec în măsura arătată pentru hidruri, încît în primă aproximație le putem neglija.

Utilizînd electronegativitățile atomice medii putem aproxima destul de bine intensitatea norului electronic interatomic dacă cunoaștem și modul de alcătuire a substanței, structura sa, adică aranjamentul reciproc în spațiu al atomilor. Pentru aceasta ne sînt necesare trei noțiuni distincte și bine conturate și anume : „valența", coordinanța și liganța atomilor din compusul examinat.

1.2.1.4.1. Valență. Grad de oxidare. Din cele arătate pînă aici reiese sensul noțiunii de valență la nivelul cunoștințelor actuale : un număr natural ce exprimă numărul de electroni cu care atomul participă la norul internuclear comun cu vecinii săi, neglijînd forțele van der Waals. Restul de electroni pînă la Z se consideră că stau numai sub influența cîmpului nuclear propriu. Într-o astfel de accepțiune generală noțiunea de valență este utilizată mai puțin. În mod curent i se acordă sensul de *valență stoechiometrică*, care justifică compoziția atomică a unui compus chimic, formula sa stoechiometrică. Acest sens este acela de *grad de oxidare* și se exprimă printr-un număr algebric semnificînd predominanța relativă a caracterului donor (+) sau acceptor (—) pe baza diferenței de electronegativitate, la stabilirea norului comun dintre nuclee.

Atomul mai slab ecranat din compus are un grad de oxidare pozitiv pentru că el se încarcă electric parțial pozitiv față de partenerul său, corespunzător încărcat negativ și căruia i se atribuie astfel un grad de oxidare negativ.

În acest sens valența are un caracter relativ, care raportează numărul de electroni ai atomului, în norul comun interatomic, la ecranarea diferită a atomilor de diferite elemente. Legăturile între atomii aceluiași element se definesc în această accepțiune ca avînd grad de oxidare 0,

întrucît se consideră interacțiunea donor-acceptor egală, o egală distribuție a norului comun între aceste nuclee. Asemenea legături prin urmare nu duc la apariția de sarcini parțiale la atomii respectivi. *Într-o formulă stoechiometrică suma algebrică a gradelor de oxidare este zero.*

Noțiunea de grad de oxidare apare astfel în baza conceptului *calitativ* de electronegativitate fără a implica vreo precizare asupra modului în care se realizează legăturile dintre atomi, asupra structurii substanței, cum rezultă din următoarele exemple :

1+1−	1+1−	2+1−	2+1−	4+2−	4−1+	3−1+	1−1+	1−1+	1+2+3−	
CsF,	HF,	CaF_2,	OF_2,	CO_2,	CH_4,	C_2H_4,	C_2H_2,	O_2H_2,	HCN	etc.

Precum s-a arătat anterior deformările norului electronic dintre nuclee fac ca atomii să nu-și asume decît *sarcini parțiale* și din această cauză numerele algebrice pentru valență, de mai sus, nu trebuie să fie confundate cu sarcinile electrice efectiv purtate de către atomi. Semnele + și − dau numai indicații pentru sensul de deformare a norului comun ; măsura acestei deformări se calculează pe baza diferențelor de electronegativitate, cum s-a arătat. Valoarea numerică a gradului de oxidare, a valenței relative, rămîne aceea de *număr de electroni implicați*, din stratul periferic al atomului, în realizarea norului internuclear, de legătură, dintre atomi.

Gradul de oxidare servește pentru stabilirea rapoartelor stoechiometrice de combinare (pe baza celui mai mic multiplu comun al gradelor de oxidare atomice), deci pentru aflarea formulelor stoechiometrice și pentru calculele legate de reacțiile chimice.

1.2.1.4.2. Coordinanță. Grad de împachetare. Coordinanța sau numărul de coordinație (N.C.) ca număr natural definește numărul atomilor, nucleelor atomice, cu care atomul de referință se învecinează direct. Acest număr, în general, este bine definit numai în stare solidă. Semnificația calitativă a coordinanței precizează natura vecinilor, iar cea cantitativă distanța pînă la care se consideră legarea directă și numărul de vecini din jurul atomului dat. Cea de-a treia semnificație pentru coordinanță privește aranjamentul în spațiu al vecinilor, *simetria de coordinare.*

Atomii în moleculele simple au N.C. egal cu valența, ca în hidrurile HCl, H_2S, NH_3, CH_4, în care hidrogenul este monocoordinat, ca și clorul ; sulfului îi revine coordinanța 2, azotul este tricoordinat iar carbonul tetracoordinat. *Nesaturarea* este prin excelență o proprietate coordinativă. Se pot cita exemplele clasice ale carbonului care este saturat dacă are coordinanța 4 dar nesaturat la coordinanțele 3 sau 2, la care realizează, ca urmare, *legături multiple*, se multiplică legăturile internucleare.

Dimpotrivă, în rețelele multor solide se produce o *demultiplicare a legăturilor, o divizare a lor*, deoarece disponibili fiind mai mulți orbitali decît electroni saturarea coordinativă se atinge pentru N.C. mari [2323].

Se spune că în rețele metalice, sau „ionice", gradul de împachetare este avansat. În exemplul rețelei de NaCl știm că ionii (vorbim despre ioni dacă atomilor le revin sarcini parțiale $\delta \pm \geqslant 0{,}5$) se aranjează, se anturează octaedric, la distanța internucleară r. Dar anionii de clorură la distanță ceva mai mare, $r\sqrt{2}$ se împachetează cubooctaedric cu 12 alți anioni de clorură. Distingem astfel o *coordinanță relativă* 6, față de

partener și *coordinanța totală* de 12 + 6=18, atît pentru clor cît și pentru sodiu. De obicei se discută numai coordinanța relativă în compușii chimici curenți, dar în aliaje asemenea deosebiri nu mai pot fi făcute atît de net. De regulă coordinanța nu implică vecinii aflați la distanțe mai mari de $2r$ dacă distanța minimă este r.

Pentru indicarea coordinanței se pot folosi *formule de coordinație* [2323] care să includă în paranteze cifra, sau mai exact, inițialele formei geometrice de coordinare ca de pildă :

$Na^{[6]}Cl^{[6]}$	sau	$Na^{[o]}Cl^{[o]}$	o = octaedric
$Ca^{[8]}F_2^{[4]}$	sau	$Ca^{[c]}F_2^{[t]}$	c = cubic
$Al^{[6]}Cl_3^{[2]}$	sau	$Al^{[t]}Cl_3^{[u]}$	t = tetraedric
$Cs^{[8]}Cl^{[8]}$	sau	$Cs^{[c]}Cl^{[c]}$	u = unghiular etc.

Suma coordinanțelor elementelor cu grade de oxidare pozitive este egală cu aceea a elementelor cu grade de oxidare negative.

Din cele de pînă acum s-ar părea că rețelele sînt caracteristice numai compușilor predominant ionici. Dar ne convingem ușor de faptul că pentru realizarea rețelei nu este esențială o accentuată polaritate a legăturilor, ci mai degrabă o anumită structură a învelișului exterior, cu un număr de orbitali disponibili mai mare decît electronii ce îi ocupă. Astfel, atît în hidrogenul molecular cît și în compușii săi, de pildă în HF, H este monocoordinat în fază gazoasă, în monomer, pe cînd cesiul se găsește în rețea cubică, $Cs^{[8]}$ sau $Cs^{[c]}$, atît ca metal cît și în halogenuri ca $Cs^{[8]}I^{[8]}$. Mai mult, calculînd caracterul ionic, deci sarcina parțială $\delta \pm$ în HF și în CsI rezultă

$$\overset{0,6+\ 0,6-}{H-F} \qquad \overset{0,55+\ 0,55-}{CsI}$$

ceea ce denotă că acidul fluorhidric este mai puternic dipolar decît iodura de cesiu. Faptul că CsI constituie o rețea solidă (P.t. = 621°C) și nu HF, se datorește cesiului cu învelișul periferic bogat în orbitali disponibili ($n^2 = 36$). Cele 45% de contribuție covalentă la legăturile lui cu cei opt vecini realizează $\frac{45}{8} = 5{,}62\%$ covalență cu fiecare ion de iodură în parte în rețeaua cubică de acest tip. Saturarea coordinativă cesiul și-o atinge atît în stare elementară cît și în compuși la un grad de împachetare egal cu 8. Bineînțeles că coordinanța este în funcție și de partener : în fluorură nu se depășește 6 (din cauza fluorului) dar în alți compuși poate ajunge și la N.C. = 12, sau chiar mai mare.

Pe baza determinărilor de distanțe internucleare s-au calculat „raze atomice" și „raze ionice", din raportarea cărora cu razele partenerilor s-a încercat explicarea structurilor cunoscute și prevederea altora noi; dar aceste interpretări s-au dovedit a avea valabilitate foarte restrînsă. Multe excepții fac aceste raze „fixe" să fie privite circumspect [1378] întrucît ele depind de ecranările produse în condiții coordinative diferite; ca atare nu li se pot „atribui" valori determinate. Totuși, pentru unele studii cu caracter comparativ valorile numerice ale razelor pentru atomi respectiv ioni, plasați în condiții coordinative similare, de preferință făcînd și ei parte din aceeași serie (deci avînd același ansamblu de orbitali), pot oferi unele date interesante [2326].

Scanned with OKEN Scanner

1.2.1.4.3. Liganță. Grad de simetrie. Printr-o legătură interatomică înțelegem — cum am spus — norul electronic internuclear realizat de o pereche de electroni periferici, „de valență". Liganța unui atom reprezintă numărul de astfel de legături pe care atomul respectiv le are cu vecinii săi, cu nucleele atomice care-i sînt coordinate.

În primă aproximare liganța se exprimă și ea tot printr-un număr natural. Prin liganță înțelegem *toate legăturile* (valența totală) unui atom, adică atît cele ce se *distribuie simetric* între atom și partenerii săi, cît și cele asimetrice, *deformate*. Cele dintîi, simetrice în raport cu planul perpendicular pe direcția legăturii și situat la mijlocul ei, se consideră că au gradul de oxidare zero, precum s-a mai spus, iar cele din urmă, afectează atomii implicați cu sarcini parțiale și deci cu grade de oxidare corespunzătoare.

În ce privește *simetria* norului electronic prin care se realizează liganța unui atom, dacă între două nuclee norul comun este generat de o pereche de electroni, simetria acestuia este σ, ceea ce înseamnă că norul legăturii se distribuie axial-simetric în raport cu axa de unire a nucleelor. Aceeași simetrie σ se păstrează și dacă acest nor este *divizat* datorită unei coordinanțe mai mari decît 1, cum este cazul unor rețele „ionice" sau dacă suferă în plus și *delocalizare* ca în rețelele metalice.

Dacă între două nuclee liganța depășește norul unei perechi de electroni, simetria celei de-a doua perechi se schimbă (în baza principiului lui Pauli).

Implicarea în legătură a doi lobi de semn schimbat ai orbitalilor atomici (în loc de cîte unul singur într-o legătură σ) aduce cu sine simetria π deoarece orbitalul cel mai simplu capabil de o astfel de liganță este un orbital *p*. Norul π, „suprapus" peste σ, este simetric față de un plan ce trece perpendicular pe planul atomilor legați prin axa legăturii, iar dacă se realizează un nor comun din trei perechi de electroni apare și un al doilea plan de legătură π perpendicular pe primul (v. și p. 63—70).

Cei cinci orbitali *d* pot realiza la limită 5 legături între două nuclee: una σ, două π și încă două δ în care s-ar implica toți cei 4 lobi ai orbitalilor atomici (v. un exemplu în tabelul 8).

Să examinăm cîteva exemple tipice. Liganța 1 se realizează în molecula de hidrogen printr-o legătură σ, precum s-a văzut. Aceeași liganță se realizează însă în mod diferit într-un metal alcalin, sau într-un compus al acestuia. Sodiul metalic fiind constituit din atomi coordinați *cubic*, norul electronic al coordinării cubice se divide în acest caz la 8, realizînd între doi vecini o liganță de $\sigma/8$ (12,5% σ). În plus norul este și delocalizat, fiind deplasabil în numeroșii orbitali disponibili la fiecare din atomi. În clorura de sodiu, de pildă, liganța 1 se realizează astfel: 1) se schimbă simetria de coordinare, ea devenind octaedrică; 2) apare deformarea norului de legătură datorită ecranării diferite a nucleelor și rezultă un procent de 67% caracter ionic ($\delta = 0{,}67\pm$); 3) prin intermediul anionilor se suprimă delocalizarea. Prin urmare norul electronic comun, 0,33 σ, se divide acum la 6 și se găsește localizat la vecinii direcți între care se realizează

$$\frac{1 - 0{,}67}{6} 100 = 5{,}5\%$$

dintr-o covalență σ. Cu toate că la sodiul elementar între atomi există un procent mai mare de covalență, rețeaua lui este mai puțin rigidă decît aceea a NaCl (se topește mai ușor, distanțele internucleare sînt mai mari) deoarece electronegativitatea este mult mai mică în sodiu decît valoarea ei medie din NaCl. Creșterea electronegativității aduce cu sine creșterea concentrării norului electronic între nucleele legate (indiferent dacă este deformat — ca în acest caz — sau nu) aducîndu-le mai aproape printr-o ecranare mai bună. În felul acesta soliditatea rețelei crește.

În general putem afla procentul de covalență σ, sau în general procentul de liganță dintre un atom și vecinii săi, într-o rețea, după relația :

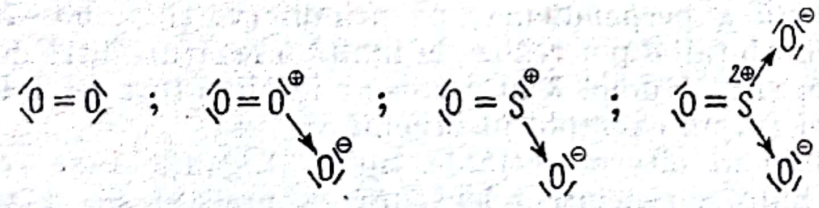
$$100 \cdot \frac{n - |\delta| + P}{\text{N.C.}} = \text{liganță}\% \qquad [2323],$$

unde n este numărul de electroni cu care este implicat atomul respectiv în legături, valența sa P este pătrunderea norului periferic, la $n = 0$, în cîmpul nucleelor vecine (la contribuția forțelor van der Waals) și N.C. este coordinanța acelui atom (vezi și p. 71).

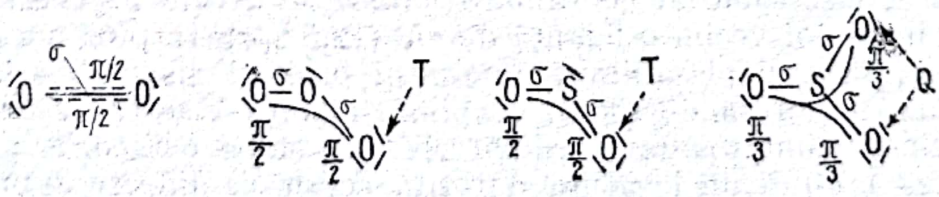
Exemplele de pînă acum au arătat cum se realizează liganța dacă coordinanța este mai mare decît valența respectiv gradul de oxidare. În cazul că numărul de electroni implicați în legături este mai mare decît coordinanța, crește multiplicitatea legăturii, ordinul ei, apar simetrii diferite pentru norul comun. Să examinăm cîteva exemple tipice și pentru astfel de structuri, de pildă :

	O_2,	O_3,	SO_2,	SO_3
valență	2	2 și 4	4 și 2	6 și 2
grad de oxidare	0	0	4+ și 2−	6+ și 2−

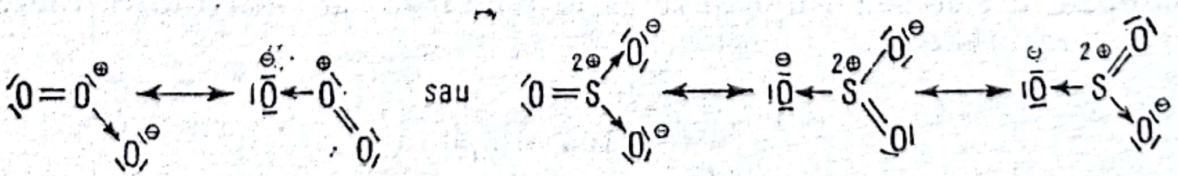
Reprezentarea formală a structurii acestor molecule se face în primă aproximație, astfel :



Ținînd seama de echivalența legăturilor, prin extindere și divizare, se pot preciza simetriile legăturilor astfel :



Folosind simbolismul teoriei L. V., considerarea structurilor limită care definesc starea reală explică echivalența legăturilor :

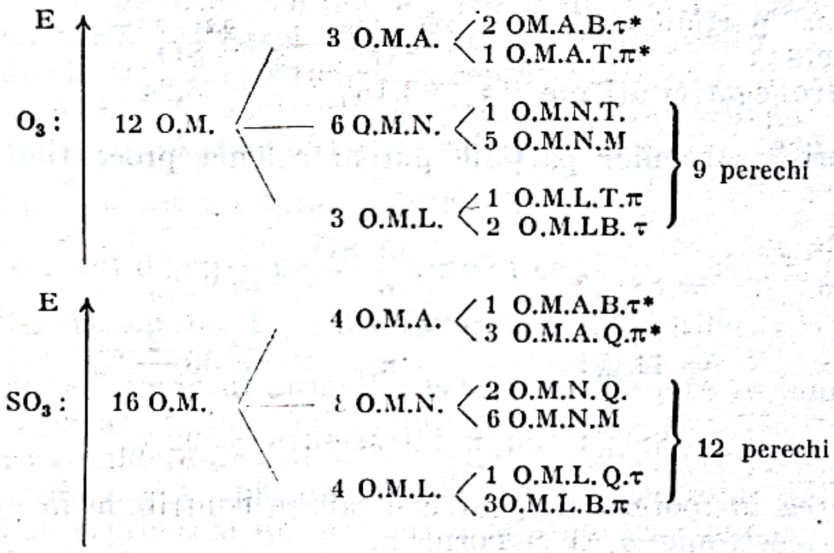


În teoria O.M. se calculează ocuparea cu perechi de electroni a orbitalilor moleculari (OM) formaţi din suma orbitalilor atomici (O.A.) constituenţi :

	O.A. = O.M.	suma electronilor de valenţă
în O_3	3.4 = 12	18 = 9 perechi
în SO_3	4.4 = 16	24 = 12 perechi

Orbitali moleculari de antilegătură (O.M.A.) liberi sînt în O_3 12−9 = 3 şi în SO_3 = 16−12 = 4, orbitali ce corespund la tot atîţia orbitali moleculari de legătură (O.M.L.) [828]. Simetrie σ pot avea numai două legături în O_3 şi trei legături în SO_3 (numărul atomilor din moleculă −1), cîte una trebuind să fie π delocalizată. Ea este asigurată printr-un orbital molecular tricentric de legătură (O.M.L.T.) în O_3 şi de unul cvadricentric (tetracentric) în SO_3 (O.M.L.Q.). Restul orbitalilor moleculari sînt de nelegătură (O.M.N.) monocentrici (O.M.N.M.) sau tri- şi cvadricentrici (tetracentrici) respectiv (O.M.N.T., O.M.N.Q.).

Schematic se pot rezuma scindările energetice ale orbitalilor moleculari din O_3 şi SO_3 precum şi ocuparea lor cu perechi de electroni astfel (B = bicentric) :



În formulele de mai sus (p. 90). ca orbitali moleculari extinşi π s-au reprezentat numai cei de legătură π. Întrucît pentru orbitalii moleculari de nelegătură policentrici o reprezentare comodă lipseşte încă, am reprezentat perechile de electroni din aceştia sub formă de liniuţe notate cu T şi Q la cîte unul din atomii marginali.

Observăm că în molecula de oxigen coordinanţa atomilor este 1 iar în legături se implică două perechi de electroni, deci liganţa este 2 ; o legătură este de simetrie σ şi cealaltă se constituie din două legături $\frac{\pi}{2}$ monoelectronice, din cauza degenerării orbitalilor $\pi^* 2p$ [828]. În molecula ozonului atomul central de oxigen implică 4 din electronii săi (realizînd formal două legături σ, o legătură π şi o sarcină ionică formală +1, în total 4). În molecula de ozon atomii marginali monocoordinaţi sînt implicaţi în cîte o legătură σ şi una $\frac{\pi}{2}$ realizînd liganţa 1,5, pe cînd ato-

mul central, bicoordinat, are liganța de două ori mai mare, ea fiind 3 (două legături σ și una $\pi = \frac{2\pi}{2}$). Aceeași liganță revine sulfului din SO_2 cu structură similară ozonului, dar sulfului i se atribuie gradul de oxidare +4 întrucît este mai puțin electronegativ decît oxigenul. Gradul de oxidare +6 și liganța 4 îi revine sulfului tricoordinat din SO_3 (3 legături σ și 3 $\frac{\pi}{3}$ îi revin gradul de oxidare +6 și liganța 4). Ținînd seama și de electronegativitățile medii realizate în aceste molecule ca și de procentul de caracter ionic, putem evalua sarcinile parțiale ce revin atomilor : în oxigen și ozon atomii nu pot purta sarcini parțiale deoarece ei se ecranează în aceeași măsură iar în SO_2 și SO_3 sulfului îi revine practic aceeași valoare pentru sarcina parțială 0,24+, deoarece procentul de caracter ionic este de 24%. Atomii de oxigen în cei doi compuși poartă astfel următoarele sarcini parțiale :

Sarcini parțiale :	$^{0,24+}\ ^{0,12-}$		$^{0,24+}\ ^{0,08-}$
Molecule :	SO_2	și	SO_3
Electronegativități medii :	3,15		3,24

Datorită sarcinilor parțiale putem calcula procentual contribuția legăturilor :

în SO_2		în SO_3	
σ	$= 88\%$;	σ	$= 92\%$
π	$= 44\%$;	π	$= 30\frac{2}{3}\%$

sau π tricentric $= 88\%$; sau π tetracentric $= 92\%$.

Acestea în ipoteza că pentru ecranare contribuie în egală măsură atît norul electronic σ ca și norul π.

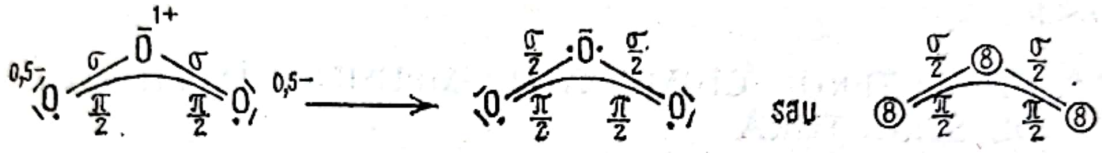
După cum se observă din graficul din figura 51 sarcina parțială trebuie să crească cu gradul de oxidare și ea crește într-adevăr, dar creșterea este foarte mică. Limitele între care putem aprecia sarcina parțială depășesc însă variația valorică a sarcinii parțiale cu gradul de oxidare. De aceea considerăm în primă aproximație (rotunjire la prima zecimală) că *sarcina parțială nu se schimbă practic cu gradul de oxidare*. Atomul central de oxigen din molecula ozonului este formal într-o stare de oxidare mai avansată decît vecinii săi, totuși fiindcă nu-l putem diferenția în privința ecranării de ceilalți le atribuim la toți $\delta = 0$.

Din aceste exemple rezultă și faptul că *sarcina parțială nu se schimbă cu coordinanța* așa cum s-a admis *ab initio*.

Examinînd ceva mai de aproape problema sarcinilor parțiale, constatăm că vederile simplificate asupra legăturilor sînt incorecte. Într-adevăr, atomii de oxigen din molecula de O_3 de pildă, sînt lipsiți de sarcini parțiale numai dacă în jurul fiecărui nucleu atomic se păstrează norul și sarcina *a 6 electroni periferici*. Dar din formulările anterioare rezultă

pentru atomul de oxigen central din O_3 sarcina formală 1+, iar pentru cei marginali sarcini de 0,5−.

Atomului central cu liganţa 3, îi revine sarcina formală 1+ ca diferenţă dintre cei 6 electroni atomici şi 3 electroni implicaţi în legături + 2 electroni neparticipanţi. Atomii marginali, de liganţă 1,5 îşi au sarcinile excedentare provenind din cîte două perechi de electroni neparticipanţi, monocentrici +1 electron din legătura σ, +1 electron de nelegătură, tricentric, + 1/2 electron din legătura π/2 ; $6-2\times2-1-1-0{,}5=-0{,}5$. În molecula O_3 atomii trebuind să nu poarte sarcini, rezultă că legăturile σ trebuie să fie astfel deformate către atomul central încît să-i asigure norul a 6 electroni periferici, adică sarcina $\delta = 0$. Aceasta necesită o deformare de 50% a fiecăreia dintre covalenţele σ dintre atomul central şi cei doi marginali.



Făcînd acum bilanţul norului electronic în jurul fiecărui nucleu, găsim o sarcină periferică egală cu −6. Atomii marginali dispun de cîte două perechi de electroni neparticipanţi, reprezentaţi prin limite (−4 sarcini), apoi norul de pe orbitalul π de nelegătură, figurat prin cîte un punct la atomii marginali (−1 sarcină) şi norul ce revine din două legături, una $\frac{\sigma}{2}$ şi alta $\frac{\pi}{2}$ adică un total de sarcină −6.

Atomul central dispune de două sarcini ce revin perechii neparticipante, de alte două sarcini în urma deformării legăturilor σ la $\frac{\sigma}{2}$ (figuraţi ca două puncte în jurul atomului central) şi de cîte o jumătate de sarcină din 4 legături de cîte 50% adică tot două sarcini, în total −6.

Formula cu numere de ordine în loc de simboluri care ţin seama şi de electronii $1s^2$, redă mai simplu distribuţia norului electronic de legătură.

Pe lîngă interpretarea de mai sus a faptului că lipsa de sarcină a atomilor din O_3 se asigură prin deformarea legăturilor σ, odată cu delocalizarea legăturii π, se poate concepe şi o altă explicare echivalentă. Ea constă în ideea că atomii s-ar lega tricentric atît printr-o legătură σ cît şi printr-una π.

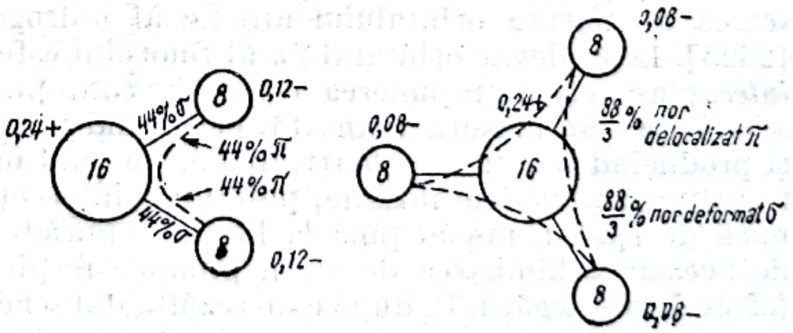


Fig. 52. — Sarcini parţiale în SO_2 şi SO_3 şi liganţe aferente.

Dar faptul că în general norul π este mult mai mobil decît cel σ face ca ideea delocalizării să fie plauzibilă numai pentru norul π. Norul σ poate fi considerat că se deformează localizîndu-se numai bicentric.

În cazul unei molecule heteroatomice ca SO_2 se ţine seama şi de sarcinile parţiale, ca şi la SO_3 (fig. 52).

Bilanţul sarcinilor negative trebuie să dea -6 atît la sulf cît şi la oxigen. Formulările următoare redau succesiv mai exact, realizarea acestui bilanţ (fig. 53).

Măsurătorile arată că în SO_2 şi SO_3 distanţa internucleară S—O este aproximativ aceeaşi, 1,4 Å, deşi procentul norului electronic de legătură scade. Dar electronegativitatea medie fiind mai mare în SO_3 concentrarea norului electronic produce o mai bună ecranare.

Consideraţiile de acest fel pot da explicaţii unor stabilităţi termice ca de pildă în seria ortosilicat, ortofosfat, sulfat şi perclorat. Stabilitatea termică scade în ordinea înşirării pentru că scade norul electronic dintre atomul central şi cei de oxigen pe măsura creşterii numărului de ordine, [2323].

1.2.2. CARACTERUL CHIMIC AL COMPUŞILOR ÎN FUNCŢIE DE STRUCTURĂ

În cele ce urmează vom utiliza noţiunile de electronegativitate, sarcini parţiale, caracter difuz al orbitalilor, liganţă şi coordinanţă pentru a interpreta stabilităţile relative, caracterul acido-bazic, oxidant-reducător sau complexant, la combinaţiile mai simple din punctul de vedere al compoziţiei, combinaţiile binare, şi vom urmări schimbările survenite la formarea compuşilor ternari.

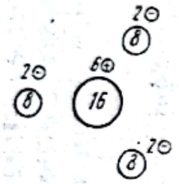
1.2.2.1. Tăria legăturilor chimice în funcţie de orbitalii atomici parteneri. Un criteriu al tăriei unei legături interatomice este energia cheltuită pentru suprimarea ei. Temperatura de disociere dă o primă indicaţie asupra energiei respective, ce caracterizează stabilitatea termică a compusului format prin legăturile în discuţie. Un alt criteriu este acela care urmăreşte tendinţa de coordinare dintre mai mulţi parteneri concurenţi.

Astfel, dacă comparăm legătura dintre hidrogen, ${}_1H$ şi fluor, ${}_9F$, cu cea dintre hidrogen şi iod ${}_{53}I$, constatăm că pe baza diferenţei de electronegativitate procentul de covalenţă fiind foarte diferit, acidul iodhidric ar trebui să prezinte stabilitatea cea mai mare (fig. 54).

Realitatea este însă chiar opusă: în timp ce legătura în acidul fluorhidric este dintre cele mai puternice legături σ cunoscute, legătura din acidul iodhidric este atît de slabă încît permite disocierea în H_2 şi I_2 cu mare uşurinţă. Această aparentă contradicţie se rezolvă dacă ţinem seama de natura orbitalului atomic al hidrogenului şi al partenerului [2323]. Într-adevăr orbitalul $2p$ al fluorului este *lipsit de suprafeţe nodale interne* aşa că suprapunerea respectiv contopirea cu orbitalul $1s$ poate avea loc într-o măsură avansată, permiţînd concentrarea norului legăturii şi producînd o ecranare foarte bună, pe cînd orbitalul $5p$ al iodului, cu trei suprafeţe nodale interne, permite o interacţiune slabă pe o porţiune mică de spaţiu, numai pînă la limita suprafeţei nodale, întrucît dincolo de aceasta schimbarea de semn produce respingerea, deci dezecranarea (efect de antilegătură), după cum rezultă din schemele din figurile 55 şi 56.

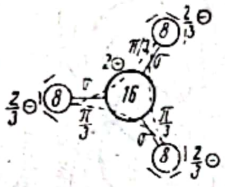
Uşurinţa cu care acidul iodhidric se descompune în H_2 şi I_2 se desprinde şi din simplul fapt că atomii de acelaşi fel îşi pot contopi orbitalii mult mai bine, rezultînd legături mult mai stabile (fig. 57).

Scanned with OKEN Scanner

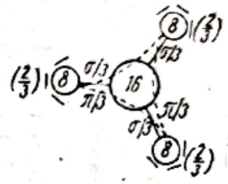


I

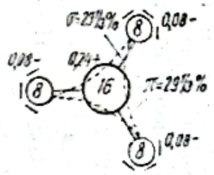
II



III



IV



V

Formula „ionică" incompatibilă cu realitatea din cauza dezecranării excesive Verificare prin sarcini : + 6 − 2.3=0 (utilizată la calculele cu grade de oxidare formale). Liganţa este zero între ioni.

Formulă „covalentă" incompatibilă cu datele fizice şi cu comportamentul chimic, datorită a trei legături π. Liganţa la S = 6 şi la O = 2. Verificare : la sulf 6 electroni din 6 covalenţe, la oxigen $2 \cdot 2 + 1\sigma + 1\pi = 6$.

Formulă cu 3 legături localizate σ şi una extinsă π, cu liganţă 4 la sulf şi sarcini formale : $-\frac{2}{3}$ la oxigen şi +2 la sulf, dezecranat exagerat. Verificare : la sulf − 4 din 3σ şi $3\frac{\pi}{3}$ iar la oxigen $-\left(2 \cdot 2 + 1\sigma + 2 \cdot \frac{2}{3} + \frac{\pi}{3}\right) = -6\frac{2}{3}$

Formulă ce ţine seama de deformarea legăturilor σ în proporţie de 2/3 către sulf. Sarcinile parţiale astfel se anulează. Verificare : la oxigen $-\left(2 \cdot 2 + 2 \cdot \frac{2}{3} + \frac{\sigma}{3} + \frac{\pi}{3}\right) = -6$ şi la sulf $-\left(2 \cdot \frac{2}{3} \cdot 3 + 3\frac{\sigma}{3} + 3\frac{\pi}{3}\right) = -6$. Liganţa la O este $\frac{\sigma}{3}$ şi $\frac{\pi}{3}$ iar la sulf este $\sigma + \pi = 2$.

Formulă ce are în vedere şi procentul de caracter ionic între atomi. Verificare : la oxigen $-\left(2 \cdot 2 + 2 \cdot \frac{2}{3} + 0{,}08 + 2 \cdot 0{,}29\frac{1}{3}\right) = -6$ iar la sulf $-\left(6 \cdot 0{,}29\frac{1}{3} + 2 \cdot \frac{2}{3} \cdot 3 + 0{,}24\right) = -6$. Liganţa la oxigen este $29\frac{1}{3}\%\,\sigma$ şi $29\frac{1}{3}\%\,\pi$ iar la sulf este 88 % σ şi 88 %π (2 · 0,88 + 0,24 = 2).

Fig. 53. — Reprezentarea moleculei de SO_3 în diverse moduri, I—V, ultima fiind cea mai apropiată de realitate.

Scanned with OKEN Scanner

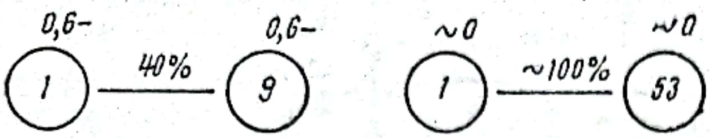


Fig. 54. — Schițarea covalenței și a caracterului ionic în HF și HI.

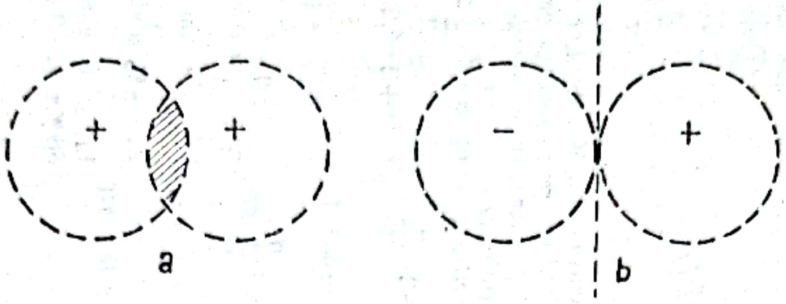


Fig. 55. — Efectul de legătură și antilegătură în funcție de semnele orbitalilor.
a — Suprapunere, contopire, atracție; *b* — Anulare, respingere.

Structura orbitalilor atomici este cel mai important factor determinant al legăturilor interatomice. Astfel, hidrogenul manifestă legături puternice nu numai cu fluorul, ci și cu celelalte elemente ale perioadei a doua. Cu cît numărul perioadei în care elementul partener se găsește este

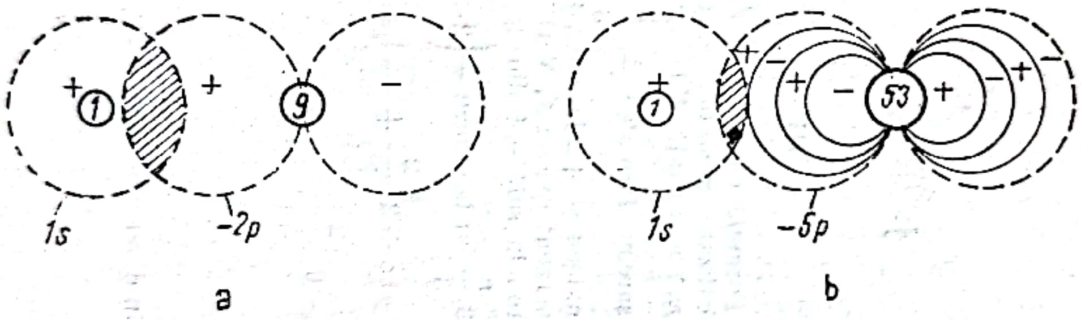


Fig. 56. — Schițarea tăriei legăturii în HF și HI.
a — Suprapunere însemnată, contopire avansată în H_F; *b* — Suprapunere mică, contopire slabă în H_I.

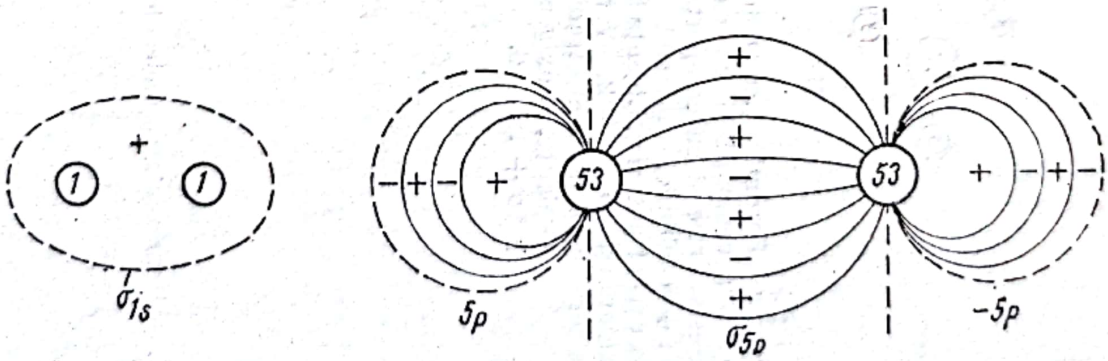


Fig. 57. — Reprezentarea covalenței în H_2 și I_2 ținînd seama de suprafețele nodale interne.

mai mare, cu atît legătura este mai slabă și hidrura mai puțin stabilă, deoarece creșterea numărului de suprafețe nodale interne permite contopirea tot mai puțin avansată și deci o ecranare din ce în ce mai slabă. De aici rezultă creșterea distanței internucleare, a „razei atomice" a partenerului.

Într-o asemenea interpretare se înțelege cu ușurință de ce trifluorura de bor este atît de stabilă și caracteristică pentru bor, pe cînd triiodura nu. Tot așa, este de așteptat ca iodurile elementelor grele, de mercur, de plumb sau de bismut, să prezinte o mare tendință pentru formare pe cînd fluorurile ca aceea de mercur, de pildă, preferă să cristalizeze cu molecule de apă, adică mercurul să prefere să coordineze apă decît să coordineze fluor, ceea ce este și cazul.

Rezultă că între fluor și oxigen mercurul preferă să coordineze oxigen, preferință mai mare față de azot și încă mai mare față de carbon. Știm că în același sens crește și caracterul difuz al orbitalilor în perioada a doua. Chimia compușilor Hg—N este așa de complexă încît s-a putut

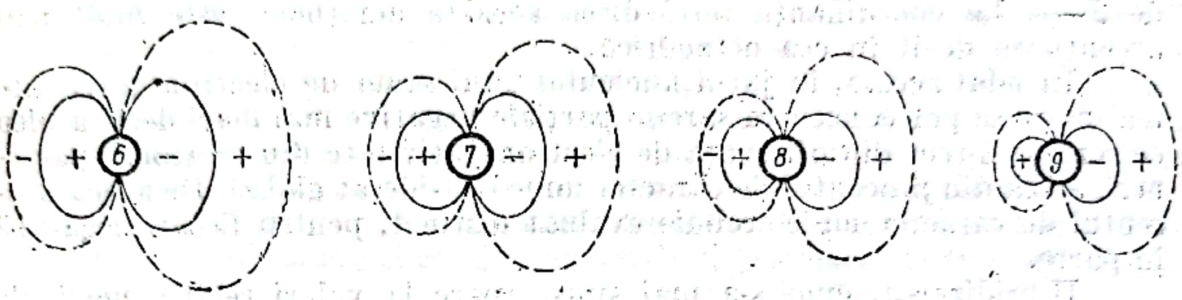


Fig. 58. — Micșorarea suprafeței nodale interne pe măsura creșterii lui Z, la orbitalii hibrizi $2s2p$, la atomii unor elemente din perioada a doua (de la C la F).

imagina o descriere structurală a acestora în perfectă analogie cu silicații [418], iar în chimia legăturilor Hg—C s-au putut obține compuși deosebit de stabili la coordinanța 4 a carbonului față de mercur [1947], cu totul în afara modelelor imaginabile pe baza „razelor atomice".

Cum în legături participă, la un atom din perioada a doua, un orbital hibrid, rezultat din însumarea unui orbital $2s$, de suprafață nodală sferică cu unul sau mai mulți orbitali $2p$, structura lui în funcție de Z se poate schița ca în figura 58.

Dacă la $_6$C sau chiar la $_7$N lobul mărit al orbitalului hibrid dispune de cîte două regiuni de semn contrar care se pot contopi cu tot atîtea regiuni din orbitalul $_{80}$Hg, la $_8$O în schimb, și mai ales la $_9$F, suprafața nodală internă este într-atîta micșorată, încît atomul de $_{80}$Hg partener

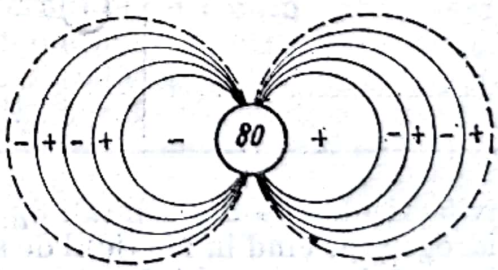


Fig. 59. — Schema unui orbital $5p$ al $_{80}$Hg cu 4 suprafețe nodale interne.

practic poate interacționa numai cu lobul de un singur semn. Aceasta face ca intensitatea legăturii să scadă de la carbon la fluor în contact cu atomul de mercur, care într-un orbital p, conține 4 suprafețe nodale interne (fig. 59).

1.2.2.2. Hibridizarea și efectul ei asupra legăturilor. În orbitalii atomici izolați, cum sînt cei ai unui atom izolat, sarcina norului electronic se distribuie *centrosimetric* în jurul nucleului. Dar dacă orbitalii sînt supuși

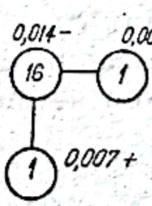
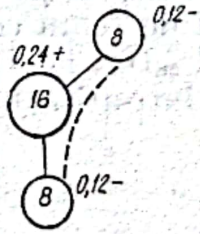
unor influenţe externe, ca la apropierea unor alţi orbitali din alţi atomi, ei pot suferi *deformări* în urma cărora norul lor electronic se concentrează pe anumite direcţii suprimîndu-i-se centrosimetria, astfel că între centrul de greutate al sarcinii norului şi între centrul nucleului apare o anumită *distanţă*. Astfel de deformări, de descentrări de sarcină, numite *hibridizări*, apar la orbitalii unui atom atunci cînd de acesta se apropie alţi atomi în vederea stabilirii de legături chimice. În fiecare din orbitalii hibrizi rezultaţi densitatea norului de sarcină al electronilor ce-l ocupă este asimetrică în raport cu nucleul atomic. Cele mai accentuate deformări, cu cele mai mari abateri de la centrosimetrie ale orbitalilor hibrizi rezultaţi, se întîlnesc la atomii de mare electronegativitate, la coordinanţe mici, de 2—4. La coordinanţa tetraedrică această deformare este mult mai accentuată decît în cea octaedrică.

În felul acesta, în jurul nucleului unui atom de electronegativitate mai mare se pot concentra sarcini parţiale negative mai mari decît acelea ce rezultă direct din diferenţa de electronegativitate dintre atomii parteneri, adică din procentul de caracter ionic considerat global. De aceea procentul de caracter ionic trebuie evaluat distinct, pentru fiecare legătură în parte.

Hibridizarea, cum s-a mai spus, apare la valori relativ mari ale electronegativităţilor medii. Astfel, de pildă, hidrogenul sulfurat este alcătuit din molecule în care atomii îşi dispun nucleele în unghi drept,

TABELUL 7

Cîteva caracteristici pentru molecula de hidrogen sulfurat şi de bioxid de sulf

	H_2S	SO_2	
Electronegativitatea medie $\overline{X}$	2,28	3,15	
Diferenţa de electronegativitate	0,24	1,06	
Procent de caracter ionic I%	1,4	24	
Sarcini parţiale şi structură			(pereche de electroni într-un orbital tricentric de nelegătură)
Distanţă internucleară şi unghi	S—H 1,33 Å, 90°	S—O 1,45 Å, 124°	(în SO_3: 1,43 Å şi 120°)

potrivit orientării a doi orbitali $3p$ ai sulfului ce se contopesc cu orbitalii de hidrogen, pe cînd în bioxidul de sulf (şi tot aşa în SO_3) nucleele atomice se plasează la un unghi de circa 120° ceea ce denotă o hibridizare sp^2 (tabelul 7).

După cum se vede, creşterea gradului de oxidare favorizează apariţia hibridizării şi prin aceasta, rezultă o concentrare a norului electronic de legătură pe direcţiile orbitalilor hibrizi; odată ce rezultă scăderea caracterului difuz respectiv concentrarea norului electronic, se stabilesc distanţe internucleare mai mici.

Scanned with OKEN Scanner

Un interesant efect alternant de hibridizare se constată în aminele terţiare substituite cu metil, silil şi germil. Formele spaţiale ale acestor molecule şi deci hibridizările la atomul central de azot (neglijînd atomii de H) sînt:

$N(CH_3)_3$	sau	⑦[⑥①$_3$]$_3$	piramidă; sp^3
$N(SiH_3)_3$	„	⑦[⑭①$_3$]$_3$	plan ; sp^2
$N(GeH_3)_3$	„	⑦[㉜①$_3$]$_3$	piramidă; sp^3

Trimetilaminei îi revine forma piramidală pseudotetraedrică în care azotul implică trei orbitali hibrizi în legăturile σ cu carbonul, iar cel de al patrulea orbital hibrid se ocupă cu norul perechii de electroni neparticipanţi. Spre deosebire de trimetilamină, în trisililamină, în care atomii de carbon sînt substituiţi cu siliciu, orbitalul azotului care purta electronii neparticipanţi se sustrage acum din hibridizare întrucît îşi poate extinde norul pe orbitalii $3d$ ai atomilor de siliciu realizînd cu aceştia o legătură π tetracentrică (sau cvadricentrică). Aceasta determină coplanaritatea dintre atomii de siliciu şi cel de azot într-o hibridizare sp^2 (fig. 60).

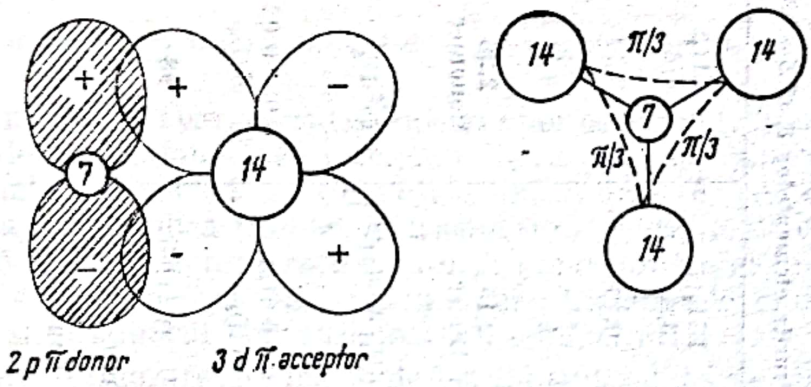


Fig. 60. — Interacţiuni donor-acceptor $p_\pi \rightarrow d_\pi$ în molecula $N(SiH_3)_3$.

Ar fi de aşteptat ca şi compusul analog al germaniului să prezinte aceeaşi coplanaritate întrucît atomii de Ge dispun şi ei de orbitali $4d$. Dar dacă ţinem seama de faptul că orbitalii $4d$ conţin cîte o suprafaţă nodală internă, ne dăm seama că interacţiunea pentru formarea orbitalului π tetracentric de legătură este slăbită de către aceste suprafeţe, astfel că azotul îşi poate concentra iarăşi norul perechii de electroni neparticipante într-un orbital hibrid de tip sp^3, ca şi cum orbitalii $4d$ ai Ge nici n-ar exista, ca în cazul carbonului (fig. 61).

În felul acesta „capriciul" hibridizării îşi găseşte o explicaţie raţională simplă.

1.2.2.3. Electronegativitatea, sarcinile parţiale şi caracterul chimic. Dacă între două elemente se petrece o reacţie chimică, am văzut că elementul cu electronegativitate mai mică suferă o dezecranare la nivelul atomilor săi, se oxidează, iar partenerul se reduce, prin supraecranarea atomilor săi. În acest fel apar sarcinile parţiale. *Donorul* de electroni *este reducătorul* iar *acceptorul este oxidantul*. În teoria generală, electronică, a acizilor şi bazelor, *donorul* de electroni este *baza*, iar *acceptorul, acidul*.

TABELUL 8

Hidrurile elementelor $3 \leqslant Z \leqslant 9$

Electroni/orbitali la atomii cu $3 \leqslant Z \leqslant 9$	LiH 1/4	BeH_2 2/4	BH_3 3/4	CH_4 4/4	NH_3 5/4	H_2O 6/4	HF 7/4
Diferența de electronegativitate, ΔX	1,23	0,73	0,19	0,30	0,87	1,30	1,90
Procent de caracter ionic, $I\%$ (~)	30	12	1	2	20	40	60
Electronegativitate medie, $\overline{X}$	1,59	1,99	2,15	2,26	2,42	2,63	3,15
Structura	Rețea de tip NaCl	Polimer	Dimer	Monomer	Monomer	Monomer (polimer)	Monomer (polimer)
Formulă de coordinație	$Li^{[6]}\overline{H}^{[6]}$	$Be^{[4]}H_2^{[2]}$	$\left[H_2^{[1]}B^{[2+2]}H^{[2]}\right]_2$	$C^{[4]}H_4^{[1]}$	$N^{[3]}H_3^{[1]}$	$H_2^{[1]}O^{[2]}$ $\left(H_2^{[2]}O^{[4]}\right)_n$	$H^{[1]}F^{[1]}$ $\left(H^{[2]}F^{[2]}\right)_n$
Sarcini parțiale $\delta\pm$ în jurul nucleelor Z	0,3 0,3− ③①	0,12 0,06− ④①$_2$	0,01 0,01/3− ⑤①$_3$	0,08−0,02 ⑥④$_4$	0,6−0,2 ⑦①$_3$	0,4 0,8− ①$_2$⑧	0,6 0,6− ①⑨
%Nor electronic al unei covalențe între două nuclee: liganța %	$\frac{70}{6}$	$\frac{94}{2}$	$H^{[1]}-B-H^{[2]}$ $98^5/_3$ $49^{2,5}/_3$	98	80	60	40
Distanțe internucleare măsurate, Å	?	?	1,19/1,33	1,09	1,02	1,01	0,92

Scanned with OKEN Scanner

Aceste noţiuni sînt pe deplin valabile şi în cazul reacţiilor între compuşi, care duc la combinaţii de compoziţie şi structură mai complicate. Aceste combinaţii se numesc în general complexe sau *coordinative*.

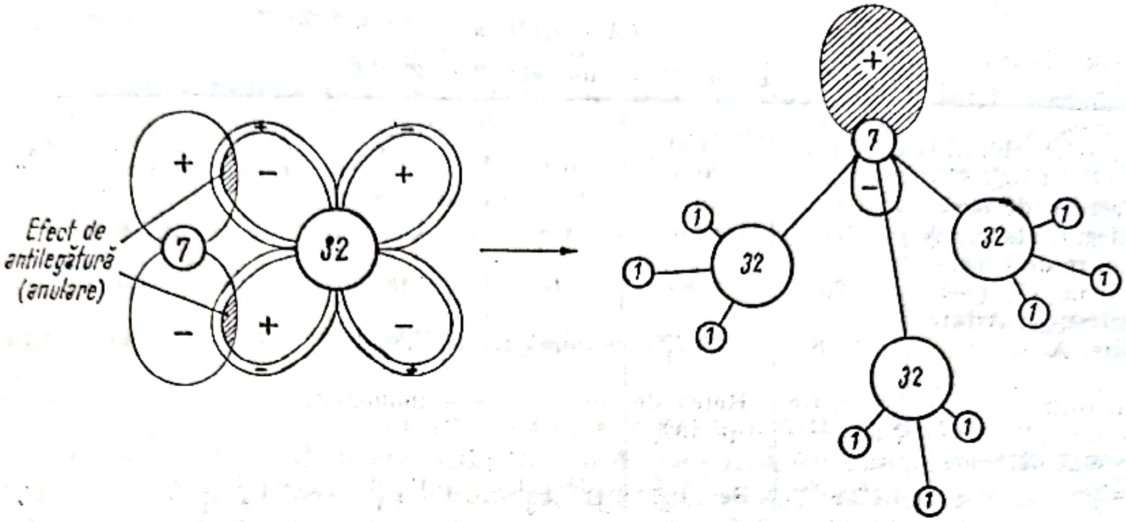


Fig. 61. — Suprimarea interacţiunilor $p_\pi \rightarrow d_\pi$ în $N(GeH_3)_3$.

Pentru a urmări caracterul chimic al unor combinaţii binare şi modalitatea lor de a reacţiona, să examinăm cîţiva compuşi binari tipici, sarcinile parţiale dintr-înşii şi distanţele internucleare corespunzătoare. Iar pentru a nu complica problema cu structura orbitalilor şi cu caracterul lor difuz, să luăm în considerare compuşii binari dintre elementele aceleiaşi perioade. Fie această perioadă a doua. Elementele ei formează cu hidrogenul şi cu fluorul compuşi foarte asemănători.

Hidrura şi fluorura de litiu şi de beriliu sînt solide, pe cînd compuşii analogi de la bor înainte, sînt gaze. Se spune astfel că primele două elemente formează reţele ionice, iar celelalte, molecule. Să examinăm acum comparativ, caracterul legăturilor în funcţie de populaţia de electroni periferici pe orbitalii disponibili în cazul hidrurilor (tabelul 8) şi al fluorurilor (tabelul 9).

Din cele două tabele constatăm că principalul factor responsabil de starea de agregare este populaţia de electroni a orbitalilor periferici. Atomii cu cea mai mică populaţie, litiul şi beriliul, au coordinanţe mari atît ca elemente, ca metale, cît şi în compuşi. Tendinţa litiului sau beriliului de a-şi asigura coordinanţe mari determină şi pentru atomii parteneri implicarea în coordinanţe mai mari de 4 şi 6, rezultînd prin aceasta structuri reticulare. Coordinanţa 1 pentru atomii periferici duce la formarea de molecule izolate, deci la starea gazoasă.

Procentul de caracter ionic nu explică însă în mod satisfăcător formarea de reţele. De pildă, chiar în tabelul 8 găsim că în BeH_2 norul electronic dintre două nuclee este mai mare (47%) decît acela din HF (40%). Totuşi BeH_2 este solidă din cauza beriliului coordinativ nesaturat, pe cînd HF este un gaz fiindcă fluorul la coordinanţa 1 este saturat ca şi hidrogenul.

Deformarea accentuată a norului de legătură depopulează atomul de hidrogen din HF de norul său, cu alte cuvinte dezecranează protonul, încît îi permite să se implice în legături de hidrogen cu cîte o moleculă vecină. Prin aceasta atît coordinanța fluorului cît și a hidrogenului se

TABELUL 9

Fluorurile elementelor $3 \leqslant Z \leqslant 9$

Electroni/orbitali la atomii cu $3 \leqslant Z \leqslant 9$	LiF 0,25	BeF_2 0,5	BF_3 0,75	CH_4 1	NF_3 1,25	OF_2 1,5	F_2 1,75
Diferența de electronegativitate, ΔX	3,1	2,6	1,9	1,6	1	0,6	0
Procent de caracter ionic I% (~)	90	82	60	48	21	9	0
Electronegativitate medie, $\bar{X}$	2,53	3,22	3,57	3,80	3,85	3,90	4,10
Structura	Rețea tip NaCl	Rețea de tip SiO_2	← monomeri →				
Formulă de coordinație	$Li^{[6]}F^{[6]}$	$Be^{[4]}F_2^{[2]}$	$B^{[3]}F_3^{[1]}$	$C^{[4]}F_4^{[1]}$	$N^{[3]}F_3^{[1]}$	$O^{[2]}F_2^{[1]}$	$F_2^{[1]}$
Sarcini parțiale $\delta \pm$ în jurul nucleelor Z	0,9 0,9− ③⑨	0,82 0,41− ④⑨$_2$	0,6 0,2− ⑤⑨$_3$	0,48 0,12− ⑥⑨$_4$	0,21 0,07− ⑦⑨$_3$	0,09 0,045− ⑧⑨$_2$	0 ⑨$_2$
Nor electronic al unei covalențe între două nuclee: liganța %	$\frac{10}{6}$	$\frac{59}{2}$	80	88	93	95,5	100
Distanțe internucleare măsurate, Å	2,01	?	1,31	1,32	1,37	1,42	1,45

ridică la 2. Polimerizarea acidului fluorhidric astfel realizată se limitează numai la un număr mic de molecule, *oligomere* liniare sau ciclice.

Un alt fapt demn de remarcat este că odată cu electronegativitatea medie crește dezecranarea atomului de hidrogen sau de fluor. Dacă urmărim cum se modifică distanțele internucleare cu creșterea electronegativității medii și cu norul electronic ce leagă nucleele între ele, aflăm că distanțele internucleare se scurtează de la B—H la F—H și totodată scade procentual și norul de legătură în urma deformării pe cînd dacă urmărim legăturile de la B—F pînă la F—F constatăm exact contrariul. Creșterea procentuală a norului electronic de legătură și paralel cu aceasta creșterea distanței internucleare par să fie, la prima vedere, în contrazicere cu ideea că o legătură este cu atît mai puternică și distanța internucleară cu atît mai mică, cu cît procentul de nor comun este mai mare. De asemenea interpretarea variației distanțelor internucleare pe baza modelelor oferite de valorile „razelor covalente" nu este posibilă, deoarece aceste modele corespund cu o scădere a distanțelor internucleare dintre un element și fluor odată cu electronegativitatea medie, pe cînd experimental se constată contrariul.

Dacă însă urmărim evoluția acestor distanțe în funcție de ecranările realizate, acestea fiind esențiale pentru distanțele internucleare, constatăm că în șirul hidrurilor, dezecranarea crescătoare a atomului de hidrogen

are loc pe seama supraecranării atomului partener, astfel că protonul se leagă tot mai aproape de nucleul partener deşi procentul de nor comun *scade* odată cu Z. De asemenea se observă că, la compuşii fluorului, deşi norul comun creşte cu numărul de ordine Z al partenerului, sarcina parţială a fluorului scade în acelaşi sens, iar ca urmare distanţele internucleare element—fluor cresc cu creşterea lui Z.

În ce priveşte comportamentul chimic al acestor compuşi binari între ei, se remarcă cîteva observaţii importante. Fluorurile nu interacţionează între ele şi nici cu fluorul elementar din cauză că sarcina parţială negativă a fluorului din fluorură face ca acesta să devină chimic inert. Singurul tip de reacţie posibil între două fluoruri din perioada a doua rezultă din nesaturarea coordinativă. Astfel LiF poate reacţiona cu BF_3 în proporţii echimolare :

$$Li^{\oplus}F^{\ominus} + BF_3 \rightarrow Li^{\oplus}BF_4^{\ominus}$$

Compusul ternar rezultat ia naştere prin coordinarea ionului de fluorură la bor, saturîndu-i coordinanţa la 4. Rezultă un complex, un compus coordinativ. În ce priveşte formarea legăturilor, spunem că $F^{\ominus}$ manifestă donicitate iar borul acceptivitate sau că rezultă o legătură coordinativă donor-acceptor. Electronegativităţile medii se egalează, iar sarcinile parţiale se redistribuie şi ele, cu un minim de schimbări în valoarea lor; în primă aproximaţie ele se reevaluează la fluor. Electronegativitatea medie se poate exprima în două feluri, fie ca medie aritmetică între electronegativităţile medii ale compuşilor binari, a), fie din electronegativităţile atomice, b) :

a) $\bar{X}_{LiBF_4} = \dfrac{\bar{X}_{LiF} + \bar{X}_{BF_3}}{2} = 3{,}05$ sau b) $\bar{X}_{LiBF_4} = \dfrac{X_{Li} + X_B + 4X_F}{6} = 3{,}23.$

În general, media obţinută din electronegativităţi atomice are o valoare mai mare, dar diferenţele sînt de regulă foarte mici.

Sarcinile parţiale îşi modifică valorile în primă aproximaţie astfel :

$$\overset{0{,}9\ 0{,}9-}{LiF} + \overset{0{,}6\ 0{,}2-}{BF_3} \longrightarrow \overset{0{,}9\ 0{,}6\ 0{,}375-}{LiBF_4}$$

Reacţii de acest fel ar putea avea loc şi între $2LiF$ şi BeF_2, sau între BeF_2 şi $2BF_3$.

Mult mai variate pot fi reacţiile între hidrurile elementelor din perioada a doua. Pe lîngă reacţii analoage cu cele dintre fluoruri (vezi mai sus), au loc şi altele. Astfel, să observăm că în exemplele ce urmează, hidrogenul în compuşii reactanţi poartă sarcini parţiale de semn contrar. Reacţiile *redox dintre astfel de hidruri* au loc cu degajare de H_2 prin anularea sarcinilor contrare :

$$\overset{0{,}3+\ 0{,}3-}{LiH} + \overset{0{,}4\ 0{,}8-0{,}4}{HOH} \longrightarrow \overset{0{,}5\ 0{,}8-\ 0{,}3}{LiOH} + \overset{0}{H_2}$$

$$\bar{X} = 1{,}59 \qquad 2{,}63 \qquad 2{,}22 \qquad 2{,}2$$

sau

$$\overset{0,12+\ 0,06-}{BeH_2} + \overset{0,6+\ 0,6-}{2HF} \longrightarrow \overset{0,82+\ 0,41-}{BeF_2} + \overset{0}{H_2}$$

$$\bar{X} = 1,99 \qquad 3,15 \qquad 3,22 \qquad 2,2$$

Se observă că în urma reacţiilor diferenţele dintre electronegativităţile medii scad la produşii de reacţie.

Între hidrurile care conţin hidrogenul „oxidat" faţă de hidrogenul elementar, ceea ce înseamnă că poartă sarcini parţiale pozitive, se petrec schimburi de protoni care se redau simplificat prin reacţii de felul :

$$NH_3 + HF \longrightarrow NH_4^{\oplus} + F^{\ominus}$$

iar între partenerii cu hidrogenul „redus" au loc reacţii cu schimb de anioni de hidrură :

$$LiH + BH_3 \longrightarrow Li^{\oplus}BH_4^{\ominus}$$

Ţinînd seama de sarcinile parţiale şi de electronegativităţi putem scrie astfel :

$$\overset{0,6-\ 0,2+}{NH_3} + \overset{0,6+\ 0,6-}{HF} \longrightarrow \overset{0,6-\ 0,3+\ 0,6-}{NH_4F}$$

$$\bar{X} = 2,42 \qquad 3,15 \qquad 2,79$$

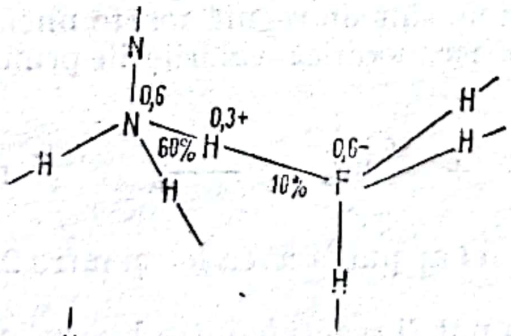
şi

$$\overset{0,3\ 0,3-}{LiH} + \overset{0,01\ 0,01/3-}{BH_3} \longrightarrow \overset{0,3\ 0,01\ 0,0775-}{LiBH_4}$$

$$\bar{X} = 1,59 \qquad 2,15 \qquad 1,87$$

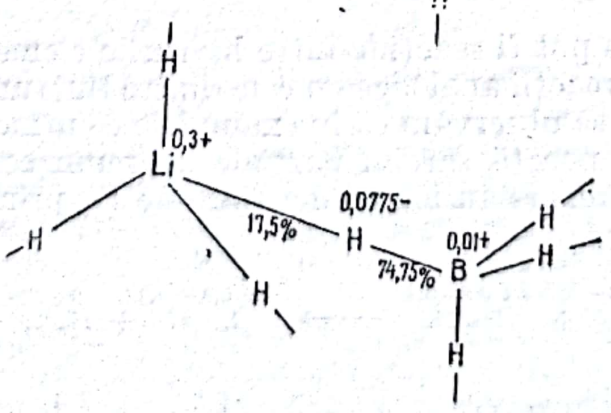
Structural aceste hidruri complexe sînt foarte îndeaproape înrudite, întrucît ele îmbracă reţeaua de wurtzită ($LiBF_4$ şi chiar pe cea de blendă). Bilanţul sarcinilor parţiale şi al procentului de covalenţă al liganţei între nucleee este, pentru acești compuși, următorul

$N^{[4]}H_4^{[1+1]}F^{[4]}$



la N = |0,6| + 4. 0,60 = 3
la H = |0,3| + 0,6+0,1 = 1
la F = |0,6| + 4. 0,1 = 1

$Li^{[4]}B^{[4]}H_4^{[1+1]}$



la Li = |0,3| + 4. 0,175 = 1
la H = |0,0775| +0,7475 + +0,175 = 1
la B = |0,01| + 4.0,7475 = 3

Clorura, bromura şi iodura de amoniu cristalizează în reţeaua de tip CsCl, în care halogenului îi revine coordinanţa 8 faţă de atomii de hidrogen (fig. 62).

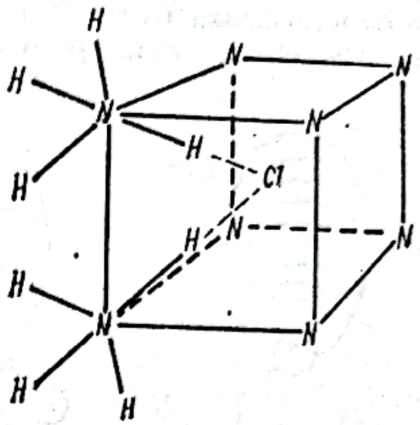


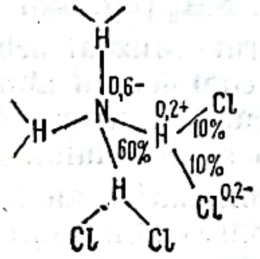
Fig. 62. — Reprezentare schematică pentru coordinarea clorului cu H în NH_4Cl: din 8 legături sînt desenate două.

Cunoscînd valorile sarcinilor parţiale ale atomilor din reţea pe baza reacţiei

$$\overset{0,6-\ 0,2+}{NH_3} + \overset{0,2\ 0,2-}{HCl} \longrightarrow \overset{0,6-0,2\ 0,2-}{NH_4Cl}$$

$$\overline{X}=2,42 \qquad 2,52 \qquad 2,47$$

putem să calculăm densitatea norului electronic şi să-l exprimăm în procente de covalenţă, adică *liganţă* în jurul atomilor, făcînd bilanţul următor:



la N = |0,6| + 4.0,6=3
la H = |0,2| + 0,6+2.0,1=1
la Cl = |0,2| + 8.0,1=1

Caracterul difuz al orbitalilor clorului şi al orbitalilor halogenilor mai grei permite adesea o rotaţie liberă, sau un aranjament mai puţin ordonat în reţea pentru atomii de H.

Astfel, în NH_4Cl, dacă peste o anumită temperatură ionii de NH_4 dobîndesc o libertate de rotaţie prin aceasta nici clorul nu-şi mai păstrează coordinanţa fixă 8 faţă de H. El adoptă o coordinanţă variabilă, între 8 şi 24, limite ale aranjamentului ce-l pot avea atomii de H şi NH_4 în raport cu Cl: unul pînă la trei atomi de H de la fiecare din cei 8 NH_4 coordinaţi în jurul clorului în reţeaua cubică cu interior centrat a clorurii de amoniu. Norul de legătură, liganţa, care pentru clorul octacoordinat era de 10% poate scădea acum pînă la limita inferioară de $\frac{10}{3}$ %. Astfel de structuri sînt cunoscute ca structuri *nerigide* sau oscilante.

S-ar putea pune întrebarea de ce se desprinde protonul de atomul de halogen pentru a se lega de azot în NH_4F, deoarece fluorul, de pildă, are

aceeaşi sarcină parţială (0,6—) ca şi azotul ceea ce ar presupune aceeaşi bazicitate, iar halogenii mai grei poartă sarcini parţiale mult mai mici. Dacă luăm în considerare însă concentrarea în spaţiu a norului electronic, care concretizează în realitate sarcina parţială, vedem că la azot sarcina parţială se concentrează pe o singură direcţie a norului unei perechi de elec-

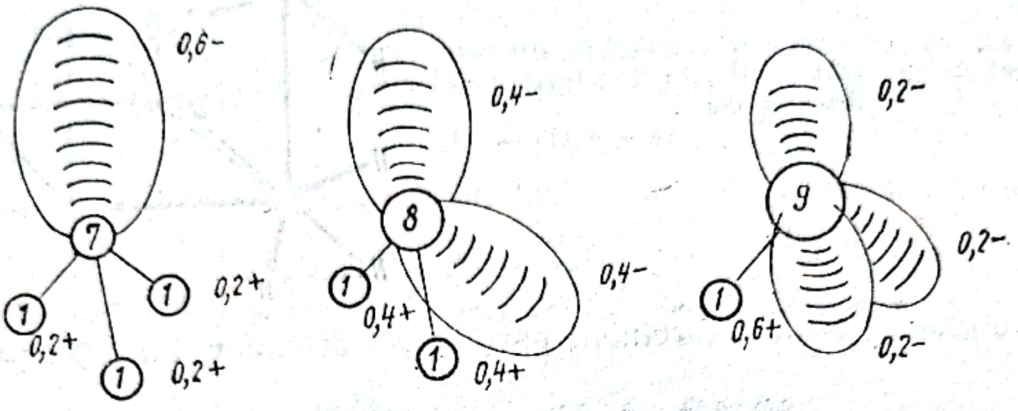


Fig. 63. — Explicaţia pentru bazicitatea amoniacului cu aceeaşi sarcină globală parţială 0,6—, la azot ca şi la fluorul din acidul fluorhidric, la care însă are loc o divizare în spaţiu. Apa are proprietăţi intermediare, amfotere, în urma sarcinii parţiale intermediare.

troni neparticipante, pe cînd la fluor ea se ramifică, se divizează în trei direcţii, iar la apă sarcina de 0,8— se divide la 2, rezultînd proprietăţi amfotere pentru H_2O, intermediare între HF şi NH_3 (fig. 63).

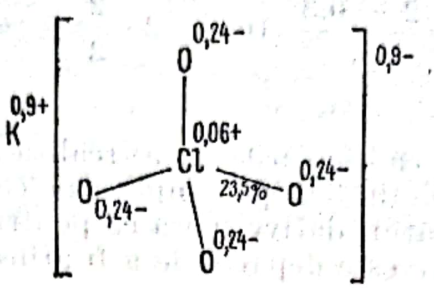
În ce priveşte ceilalţi hidracizi, caracterul difuz al orbitalilor lor atomici face ca cedarea protonului să se facă complet nu numai faţă de NH_3 ci şi faţă de H_2O, unde concentrarea norului electronic direcţionat, în urma hibridizării, permite fixarea puternică a protonului.

Pentru evaluarea sarcinilor parţiale aproximative ale atomilor din substanţele ternare sau de compoziţie mai complexă ne putem servi de graficul din figura 51. Astfel, de pildă, pentru evaluarea sarcinilor parţiale în percloratul de potasiu sau în hexacianoferatul(II) de potasiu, calculăm electronegativitatea medie

$$\bar{X}_{KClO_4} = 2{,}81 \quad \text{sau} \quad \bar{X}_{K_4Fe(CN)_6} = 2{,}28$$

Din grafic rezultă pentru clor $\delta \sim 0$ iar pentru oxigen $\delta \sim 0{,}33-$, ceea ce ar duce la totalul de 1,32— sarcină negativă şi la sarcina de 1,32+ pentru cationul de potasiu. S-a văzut însă că în compusul cel mai ionic, fluorura de cesiu, cationul nu poartă decît o sarcină parţială de numai 0,925+. De aceea vom admite că şi în $KClO_4$ sarcina purtată de cation este cam de aceeaşi mărime, doar cu puţin mai mică, să admitem că are valoarea $\sim$ 0,9+. Pe de altă parte din diferenţa de electronegativitate dintre clor şi oxigen se citeşte, din figura 45 (curba *a*), valoarea de $\sim$6% pentru caracterul ionic al clorului legat de oxigen. Totalul de 0,9 + 0,06 al sarcinilor pozitive purtate de K şi clor este compensat de totalul sarcinilor

negative purtate de cei 4 atomi de oxigen ai anionului, fiecăruia revenindu-i astfel o sarcină parţială de $\frac{0,96-}{4} = 0,24-$:



Consideraţiile noastre pot avea în vedere valenţa elementelor ce se leagă cît şi orbitalii de care atomii lor dispun. Precum se ştie, între clor şi oxigen se stabilesc cu siguranţă atît legături de simetrie σ cît şi legături π. Dispunînd de orbitali *d* liberi, clorul funcţionează pe de o parte σ-donor dar şi d-π acceptor faţă de oxigen care, la rîndul său funcţionează σ-acceptor şi *p*-π donor.

Legarea ionului de clor în perclorat ne-o putem închipui realizată în primă fază prin funcţia σ-donoare a acestuia. Cei 7 electroni de valenţă ai clorului repartizează pentru fiecare direcţie tetraedrică 4/7 din norul de legătură. Dezecranarea de 3+ pe care ar suferi-o astfel clorul se compensează prin stabilirea de legături π în proporţie de 3/7 din norul comun, de pe urma funcţiei p-π donoare a oxigenului.

În consecinţă, o legătură Cl—O din anionul de perclorat, care prezintă, cum am văzut 23,5% dintr-o covalenţă întreagă, constă din 13,4% (4/7 · 23,5%) legătură σ şi în proporţie de 10,1% (= 3/7.23,5%) legătură π.

Dacă am considera că legătura Cl—O ar fi în egală măsură atît de simetrie σ cît şi π, contribuţia fiecăreia din acestea ar fi de 11,75%.

Bivalenţa oxigenului monocoordinat în anionul ClO_4^- se realizează aşadar nu prin norul comun a 4 electroni de valenţă, ci prin norul comun mult mai slab, format prin contribuţia a două simetrii diferite, una σ alta π.

În cazul ferocianurii de potasiu, pentru care s-a calculat electronegativitatea medie 2,28 din graficul 51 se citesc următoarele valori pentru sarcinile parţiale : K = 0,83+, C = 0,1—, N = 0,4—. Din acelaşi grafic pentru Fe se interpolează valoarea 0,3+. Bilanţul sarcinilor din $K_4Fe(CN)_6$ este astfel :

$$4 \cdot 0,83 + 0,3 - 6 \cdot 0,1 - 6 \cdot 0,4 = 0,62+,$$

în discordanţă cu lipsa de sarcină a substanţei. Proveniența excesului de sarcină din bilanţ poate fi pusă şi în acest caz pe seama cationului alcalin. Pentru el deci va trebui să adoptăm o sarcină parţială mai mică. Repartizînd excesul de 0,62+ asupra celor 4 cationi K şi micşorînd cu această cîtime $\left(\frac{0,62}{4} = 0,155\right)$ sarcina parţială a potasiului din bilanţ ajungem la valoarea de $+ 0,83 - 0,155 = 0,675+$, care corespunde neutralităţii electrice a substanţei. Această din urmă valoare concordă şi cu diferenţa de electronegativitate dintre coeficienţii potasiului şi media coeficienţilor de electronegativitate a carbonului şi azotului.

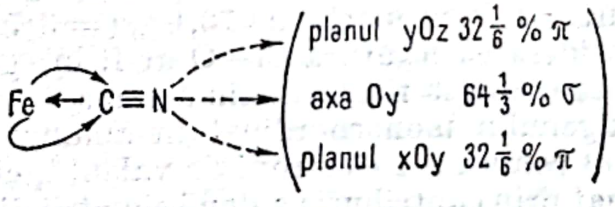
Densitatea norului electronic internuclear în jurul fierului în acest complex este :

$$100\,\frac{n-\delta}{N.C.} = \frac{2-0{,}3}{6}\,100 = 28\frac{2}{3}\,\%\ \text{covalenţă}\ \sigma.$$

Aceasta în ipoteza că legăturile σ s-ar realiza prin participarea numai a doi electroni. Dar orbitalii $3d_\varepsilon$ pot implica pe cei 6 electroni în legături de simetrie π (prin „legături dative") aşa că pentru liganţă putem calcula *o limită superioară* (care este departe de a fi atinsă) de :

$$100\,\frac{8-\delta}{N.C.} = \frac{7{,}7}{6}\,100 = 128\frac{2}{3}\,\%\ \text{covalenţă}\ (\sigma+\pi).$$

Considerînd că în compus se realizează o contribuţie egală din partea celor două simetrii, putem aprecia că o legătură este $\sim 64\frac{1}{3}\,\%\,\sigma$ şi $\sim 64\frac{1}{3}\,\%\,\pi$ ceea ce explică deosebita stabilitate a acestui complex. Mai mult, simetria π se poate atinge în direcţia fiecărui ligand pe două planuri perpendiculare (într-o manieră similară ca în O_2 sau în N_2) rezultînd prin aceasta o ecranare deosebit de bună a atomului central. Putem schiţa aceste interacţiuni, pe una din direcţiile octaedrice, astfel :



În teoria OM apreciem că legăturile prin simetrie σ sînt localizate, pe cînd cele π se formează prin orbitali moleculari extinşi asupra întregului complex. Asemenea legături π se numesc şi legături „dative".

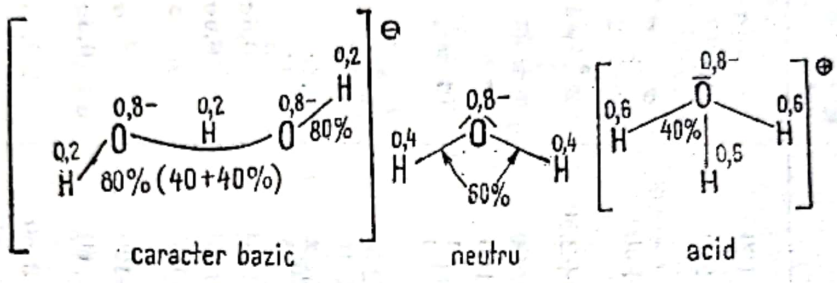
Prin consideraţii de felul celor făcute putem evalua cu uşurinţă norul electronic internuclear şi în compuşii coordinativi în care generatorului de complex îi revine formal gradul de oxidare 0 sau chiar −1 ori −2.

O importantă consecinţă a faptului că atomii nu-şi asumă sarcini electrice care să depăşească unitatea elementară [2273] este aceea că în stările fluide (topituri sau soluţii) avem a face nu cu ioni individuali ci cu *roiuri ionice*, asociaţii între particule ce rezultă prin coordinări reciproce. Aceste roiuri se pot considera compuşi coordinativi de coordinanţă variabilă, care suferă o necontenită schimbare a densităţii electronice internucleare între limitele ce le permit numerele de ordine ale partenerilor.

Astfel într-o soluţie apoasă acidă cationul de hidrogen formulat succesiv $H^{\oplus}$, $H_3O^{\oplus}$, $H_9O_4^{\oplus}$, redă cu precizie crescîndă speciile ionice care sînt prezente în apă. Asociaţiile ionice, roiurile, implică legături de hidrogen

mai tari decît moleculele de apă între ele, aşa că faţă de apă, toţi atomii unei soluţii acide se găsesc *dezecranaţi* (oxidaţi). În astfel de soluţii electronegativitatea medie e mai mare decît aceea a apei. Dimpotrivă într-o soluţie bazică atomii de hidrogen şi de oxigen ai solventului se află *supraecranaţi* (reduşi) în comparaţie au apa. Electronegativitatea medie a unei soluţii bazice este mai mică decît a apei. Amestecarea unor astfel de soluţii duce la nivelarea ecranării şi la o egalizare a electronegativităţii medii, ceea ce constituie procesul chimic al neutralizării.

În funcţie de aceasta caracterul chimic al unei soluţii apoase se poate evidenţia localizînd schematic sarcinile parţiale la puţini atomi astfel :



1.2.3. NORUL ELECTRONIC INTERNUCLEAR ŞI TIPURILE DE LEGĂTURI CHIMICE ÎN FUNCŢIE DE FACTORII DETERMINANŢI

Rezumînd cele spuse înainte, putem enumera principalii factori care controlează caracterul legăturilor chimice. Aceşti factori sînt :

1) caracterul difuz al orbitalilor periferici ai atomilor parteneri, definit prin numărul cuantic principal n,

2) ecranarea relativă a norului electronic periferic din atomi, definit prin electronegativitatea relativă X,

3) populaţia relativă în electroni pe orbitalii periferici ai atomilor, definită prin raportul dintre electroni şi orbitali,

4) hibridizarea, adică modificarea orbitalilor atomici, definită prin simetria de coordinare a atomilor.

Toţi aceşti factori contribuie la caracterizarea norului electronic internuclear, la concentrarea respectiv diluarea acestuia. Creşterea densităţii norului electronic aduce cu sine apropierea nucleelor iar scăderea ei la îndepărtarea nucleelor.

Dacă sarcinile parţiale la atomii parteneri nu se modifică sensibil cu coordinanţa şi cu gradul de oxidare (fiind vorba de aceleaşi nuclee şi învelişuri interioare), în schimb norul electronic internuclear şi cu el distanţele internucleare se modifică astfel :

— norul se diluează, ecranarea scade iar distanţa internucleară creşte cu coordinanţa şi

— norul electronic se concentrează cu creşterea ecranării iar distanţa internucleară scade cu gradul de oxidare.

În SO_2 şi în SO_3 aceste efecte contrare au ca rezultat practic aceeaşi distanţă internucleară S—O (vezi p. 98) deoarece la sulf creşte atît coordinanţa (de la 2 la 3) cît şi gradul de oxidare (de la +4 la +6).

TABELUL 10

Structura unor compuşi şi interacţiunile dintre atomii ce-i conţin

Substanţa	Electronegativitatea medie	I %	$\delta\pm$	Grad oxidare	N.C.	Liganţă aprox.	Liganţa %	Simetrii de legătură	Obs. poziţia în tetraedru (fig. 64)
F_2 gaz	4,10	0	0	0	1	1	100	σ	vîrful A
O_2 gaz	3,50	0	0	0	1	2	200	$\sigma + \frac{2\pi}{2}$	vîrful A
O_3 gaz	3,50	0	0	0	1(O marginal)	1	50+50	$\frac{\sigma}{2} + \frac{\sigma}{2}$	pe muchia AC aproape de A
					2(O central)	2	2.50+2.50	$2\frac{\sigma}{2} + 2\frac{\pi}{2}$	
N_2 gaz	3,07	0	0	0	1	3	300	$\sigma + 2\pi$	vîrful A
C diamant	2,50	0	0	0	4	1	4.100	4σ	vîrful A
C grafit	2,50	0	0	0	3	$1\frac{1}{3}$	$3.133\frac{1}{3}$	$3\sigma + \frac{3\pi}{3}$	faţa ABC
Na	1,01	0	0	0	8	$\frac{1}{8}$	8.12,5	$8\frac{\sigma}{8}$	vîrful C
Ca	1,04	0	0	0	12	$\frac{2}{12}$	$12.16\frac{2}{3}$	$12\frac{2\sigma}{12}$	vîrful C
HF	3,15	60	0,6+(H)	+1	1	1	60	0,6σ	muchia AD pe la mijloc
			0,6−(F)	−1	1	1	60	0,6σ	
HI	2,205	0,05	∼O(H)	+1	1	1	∼100	σ	muchia AD aproape de vîrful A
			∼O(I)	−1	1	1	∼100	σ	
H_2O	2,63	40	0,4+(H)	+1	1	1	60	0,6σ	în interior, aproape de faţa ABC
			0,8−(O)	−2	2	2	2.60	2.0,6σ	
H_2O_2	2,85	40	0,4+(H)	+1	1	1	60	0,6σ	,,
			0,4−(O)	−1	1	2	100+60	1σ+0,6σ	
CH_4	2,26	2	0,02+(H)	+1	1	1	98	0,98σ	muchia AD aproape de vîrful A
			0,08−(C)	−4	4	4	4.98	4.0,98σ	

Scanned with OKEN Scanner

C_2H_6	2,275	2	0,02+(H)	+1	1	1	98	0,98σ	muchia *AD* aproape de vîrful *A*
			0,06−(C)	−3	4	4	3.98+100	σ+3.0,98σ	
C_2H_4	2,30	2	0,02+(H)	+1	1	1	98	0,98σ	
			0,04−(C)	−2	3	4	2.100+2.98	2.0,98σ+σ+π	,,
C_2H_2	2,35	2	0,02+(H)	+1	1	1	98	0,98σ	
			0,02−(C)	−1	2	4	3.100+98	σ+2π+0,98σ	,,
NH_4F	2,79	60	0,3+(H)	+1	2	$2\cdot\frac{1}{2}$	60+10	0,7σ	în interiorul tetraedrului
			0,6−(N)	−3	4	4	4.60	4.0,6σ	
			0,6−(F)	−1	4	$4\cdot\frac{1}{4}$	4·10	4.0,1σ	
NH_4Cl	2,47	20	0,2+(H)	+1	2	$2\cdot\frac{1}{2}$	60+2.10	0,8σ	
			0,6−(N)	−3	4	4	4.60	4.0,6σ	,,
			0,2−(Cl)	−1	8	$8\cdot\frac{1}{8}$	8.10	8.0,1σ	
$K_4Fe(CN)_6$	2,28	67,5	0,675+(K)	+1	6+6	$12\frac{1}{12}$	$12\frac{32,5}{12}$	0,325σ	
			0,3+(Fe)	+2	6	6+3	$6\cdot128\frac{2}{3}$	6.0,64σ+6.0,64π	
			0,1−(C)	+2=−1+3	2+4	1+3	64+3.90	0,64(σ+π)+0,9σ+2.0,9π	,,
			0,4−(N)	−3	2+4	3	3.90	3.0,9(σ+2π)*	
$Fe(C_5H_5)_2$	2,32	18	0,18+(Fe)	+2	10	6+3·	$10\cdot\frac{182}{10}$	0,91σ+0,91π	
			0,038−(C)	$-1\frac{1}{5}$	3+1	4	100+100+98+98,2	2σ+0,98σ(C−H) 0,80π(C−C) 0,091σ(C−Fe) 0,091π(C−Fe)	,,
			0,02+(H)	+1	1	1	98	0,98σ	
$K_4Re_2Cl_8$	2,06	60	0,38+(Re)	+2	5	4+5	5.100+4.40,5	1σ, 2π, 2δ(Re−Re) 4.0,405σ(Re−Cl)	
			0,395−(Cl)	−1	1+4**	1	40,5+20	0,405σ+4.0,05σ	,,
			0,60+(K)	+1	8**	1	8.5	8.0,05σ(Cl−K)	

* Contribuţia norului electronic de la K se neglijează
** Apreciat

Scanned with OKEN Scanner

Liganţa, ca expresie a norului electronic internuclear, corespunde integral perechii de electroni numai dacă nucleele au acelaşi Z şi dacă nu are loc o delocalizare. În general însă este corect ca liganţa să se exprime în procente, ţinînd seama atît de deformarea cît şi de divizarea norului electronic. Cu alte cuvinte covalenţa se exprimă prin numere întregi dacă ea se realizează între atomi parteneri ai aceluiaşi element şi dacă există egalitate între perechile de electroni şi orbitalii pe care acestea îi ocupă, localizîndu-se binuclear. Exprimarea covalenţelor dintre atomi diferiţi prin numere întregi este cu atît mai eronată cu cît diferenţele de electronegativitate sînt mai mari şi cu cît coordinanţa este mai mare.

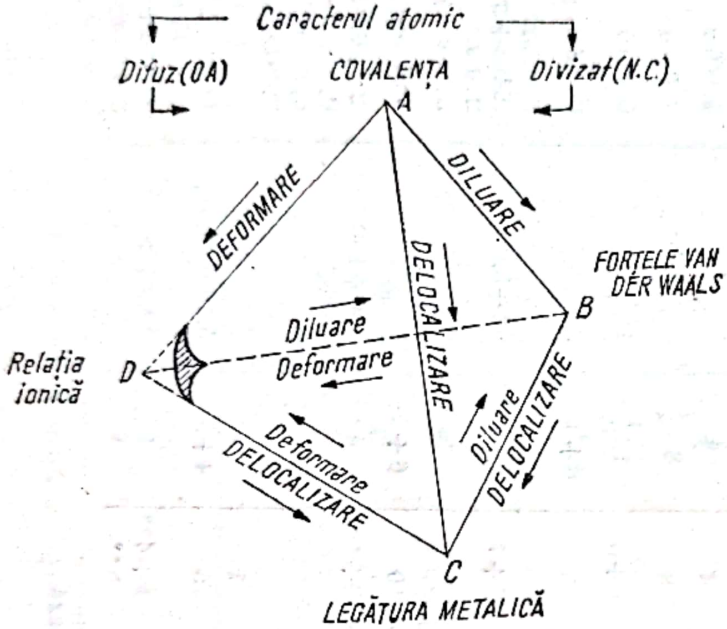


Fig. 64. — Reprezentarea celor 4 tipuri limită de legături chimice la vîrfurile unui tetraedru. Muchiile poliedrului redau legăturile chimice intermediare între două tipuri limită, feţele triunghiulare înfăţişează contribuţia a trei tipuri, iar interiorul tetraedrului toate cele patru tipuri de legături ce se pot întîlni într-un solid.

Diluarea norului electronic de legătură trebuie avută în vedere şi în raport cu structura orbitalilor atomici (O.A.), cu suprafeţele nodale ale acestora. Distanţele internucleare determinate experimental sînt rezultatul jocului tuturor acestor factori.

Schema de mai sus încearcă să prezinte relaţia dintre diversele tipuri de interacţiuni atomice în funcţie de factorii enumeraţi mai înainte [828] (fig. 64).

Fiecare muchie ce coboară din vîrful tetraedrului reprezintă slăbirea norului electronic internuclear, iar muchiile orizontale redau cîte două efecte diferite şi anume pe cele ce corespund cu muchiile adiacente lor. În acest fel putem reda structura oricărei substanţe solide printr-un punct din interiorul tetraedrului, a cărui poziţie oglindeşte ponderea fiecăruia din tipurile limită de legătură chimică întîlnite în substanţa respectivă.

În tabelul 10 sînt trecute cîteva substanţe de compoziţie şi constituţie din ce în ce mai complexe, care se pot caracteriza prin tipurile de interacţiuni amintite.

Evaluarea sarcinilor parţiale în substanţele mai complicate se poate face pe baza diferenţelor de electronegativitate dintre partenerii direct coordinaţi. În compusul $K_4Re_2Cl_8$, după cum se vede, clorul cumulează independent sarcinile parţiale ce-i revin atît de la reniu cît şi de la potasiu.

Scanned with OKEN Scanner

La numărul de coordinaţie 8, norul electronic poate reprezenta procente cuprinse între 1% (la un procent de caracter ionic de 92% în cazul compuşilor de cesiu) şi 75% (complecşi cu 6 electroni implicaţi în legături, ca la Mo sau W). Un procent apropiat de 100 s-ar realiza în OsF_8, de pildă, dar existenţa unor asemenea compuşi astăzi este pusă la îndoială. În aceştia practic legăturile ar fi numai de simetrie σ, or, la cei mai mulţi complecşi octacoordinaţi generatorul de complex din grupele V B — VII B dispune de un grad de oxidare mai mic decît cel maxim, întrucît unul sau doi electroni se implică în legături π-„dative" care stabilizează coordinanţa 8 [1036, 2883].

1.2.4. CÎTEVA ASPECTE TEORETICE DIN LITERATURA PRIVIND LEGĂTURA CHIMICĂ ŞI COORDINANŢA 8

Bazele teoretice ale comportării cuantice a atomilor elaborate la începutul secolului nostru [1312] au făcut posibilă spectaculoasa dezvoltare a chimiei în general. S-au succedat rapid ipoteze rodnice care au fost confirmate curînd de date experimentale. S-a ajuns la situaţia ca astăzi să putem cel puţin *interpreta* corect comportările substanţelor. Într-adevăr, fie că este vorba de creşterea unor cristale [1090], de comportarea lor în condiţii extreme [1762], de proprietăţile lor spectrale [2429, 2614], catalitice [1663, 1929] sau biocatalitice [312, 3209] cunoştinţele teoretice actuale ne permit să putem privi la nivel atomic toate aceste procese, aparent diferite dintr-un punct de vedere unitar. Complecşii, compuşii coordinativi, au putut fi aduşi în legătură nu numai cu aspectele amintite ci chiar şi cu compuşii intermetalici [3210], de cînd se cunosc complecşi cu lanţuri de atomi metalici [382] sau cu porţiuni dintr-o reţea metalică [2259]. S-au făcut încercări de a interpreta tăria relativă a legăturilor chimice [1186, 2149, 2761] ca şi a reacţiilor chimice pe baza *donorilor şi acceptorilor „ionici"* [3230], sau pe baza *orbitalilor intermoleculari* [2600], şi s-a încercat a se automatiza analiza structurală [467, 1380, 1714, 2709]. S-au elaborat convenţii de reprezentare a structurilor complexe [525, 743, 816, 2260] şi s-au imaginat modele simple pentru aceste reprezentări [1377, 1722, 3187, 3188, 3189, 3190, 3191]. S-au recunoscut noi aspecte în textura de asemănări în sistemul periodic, pe baza construcţiei învelişului periferic al atomilor [2320] .

Reprezentarea unitară, consecventă a tuturor interacţiunilor de natură chimică este foarte bine redată de o lucrare [1224] în care reacţia se explică printr-o interacţiune donor-acceptor de electroni, concomitent cuplată cu interacţiune de acelaşi fel implicînd perechi de electroni.

În ce priveşte *numărul de coordinaţie* s-au elaborat numeroase lucrări. Această noţiune „cu caracter multilateral", un „cameleon anorganic" [1378] care depinde de numeroşi factori [2387, 2479], ne ajută să interpretăm nu numai comportarea curentă a atomilor ci şi excepţiile, în structura unor compuşi ce implică numere de coordinaţie neaşteptate. Astfel, dacă mercurul prezintă curent coordinanţa 2 [365, 366, 2726], alte metale grele au în mod curent coordinanţa 8 şi chiar mai mare [1884, 1920, 1937, 2058, 2114, 2760] mai ales în aliaje [1664]. Printre numerele de coordinaţie excepţional de mari menţionăm pe cea tetraedrică a proto-

Scanned with OKEN Scanner

nului [3043], sau pe cea dodecaedrică a litiului [1039]. Dacă liganzii sînt „voluminoşi" se pot constata coordinanţe foarte mici, de pildă 2 la cobalt(II), sau 3 la lantanide. Comportarea la coordinare se poatec ompara ţinînd seama de mai multe alternative ale aceluiaşi ligand faţă de partener [1319]; ea se poate urmări chiar şi în stare sticloasă [190, 3307].

Formulele de coordinaţie, pînă în prezent, s-au folosit numai parţial (vezi cîteva exemple în [993, 1379, 1576]), aşa că s-a impus generalizarea formulării coordinative [2323].

Lucrările teoretice de ansamblu asupra *coordinanţei 8* au făcut obiectul unor articole cu caracter monografic [622, 626, 1342, 1794, 2115, 2251] insistîndu-se mai mult asupra coordinanţei 8 discrete, asupra compuşilor coordinativi. Criteriul de tratare priveşte în acestea fie structura reticulară [874, 2018, 2020], fie un element [163, 1840, 1959, 1961, 2153, 2184], sau o serie de elemente [450, 2039]. Cel mai adesea monografiile se întocmesc după liganzii complecşilor [162, 198, 245, 668, 725, 1161, 1966, 2173, 2193, 2212, 2478, 3009, 3234].

Hibridizarea la coordinanţa 8 a format obiectul mai multor lucrări. S-au propus scheme de hibridizare în care participă orbitali *s*, *p* şi *d* [832, 834, 892, 1047, 1590, 1863, 2430]. La asemenea numere de coordinaţie s-a sugerat şi implicarea orbitalilor *f* în hibridizare [713, 2639, 2962, 3092].

S-a încercat interpretarea prin hibridizare a structurii unor compuşi ai borului de tip cuşcă [1461].

S-au făcut tentative de aplicare a *teoriei cîmpului cristalin* şi a *cîmpului liganzilor* pentru interpretarea unor proprietăţi în funcţie de simetria de octacoordinare. Uneori considerente electrostatice simple au putut servi la interpretarea structurii [212, 1083, 1084, 2201]. Scindarea orbitalilor *d* în cîmp cristalin [1052, 1111] respectiv stabilizarea în acest cîmp [219, 2202, 2203, 2254] au fost invocate pentru explicarea unora din însuşiri, în special stabilitatea complecşilor octacoordinaţi. Simetria de octacoordinare este determinantă atît pentru orbitalul *d* care se stabilizează, cît şi pentru orbitalii care se implică în hibridizare [2451, 2452]. S-au întreprins şi unele calcule de cîmp cristalin în reţele de tip granat ale unor lantanide [1639].

În ce priveşte *geometria de octacoordinare*, forma poliedrilor, s-au imaginat multe modele, încă înainte de a avea pentru aceasta date experimentale suficiente. Astfel de pildă *cubul* ca poliedru de complexare, atribuit unor complecşi discreţi, izolaţi [574, 1835, 1894, 1896, 2089, 2328, 3089] nu s-a dovedit a corespunde realităţii. Geometria cubică în afară de reţele, o mai îmbracă numai compuşii de tip cuşcă [511, 835, 1757]. În anul 1971 s- semnalat primul exemplu de complex *anionic*, *monomer*, *cubic* aproape perfect în sarea $[N(O_2H_5)_4]_4[U(NCS)_8]$. Legăturile U—NCS sînt liniare după axele ternare ale cubului [714].

Unele lucrări recente se ocupă de generalizări privitoare la geometria de coordinare, fiind remarcabile prin sistematica ce le străbate [1763, 1764, 2961, 3185, 3186]. Astfel de generalizări geometrice s-au elaborat nu numai pentru complecşi ci şi pentru faze intermetalice [1539] sau pentru clatraţi [53].

Stereochimia, iniţial un domeniu al compuşilor organici, a pătruns în chimia coordinativă devenind factorul de bază în înţelegerea mecanis-

mului de alcătuire şi funcţionare a compuşilor coordinativi. Din mulţimea lucrărilor teoretice care se ocupă de această temă menţionăm cîteva. Unele din ele se referă la interacţiuni metal-ligand [1564, 1572] şi, folosind teorema lui Polya, dezvoltă ideea de a se deduce cu ajutorul teoriei grupurilor numărul de stereoizomeri [1559], iar altele analizează structura, configuraţia şi conformaţia liganzilor [692, 844, 1411, 2350, 2351, 2379, 2758, 2954].

Nestabilitatea geometriei de coordinare, *nerigiditatea* spaţială a liganzilor în jurul generatorului de complex, face ca acei complecşi stereoizomeri care s-au prevăzut teoretic [1895] să nu poată fi izolaţi în realitate [333, 1795, 2108].

Simetria legăturilor pe care le realizează generatorii de complecşi este surprinzătoare prin varietatea pe care o arată în anumiţi compuşi coordinativi, molibdenul, reniul [419] sau osmiul [469]. Pe de altă parte *simetria reţelelor* nu este perturbată de existenţa, în mică proporţie, a unor surplusuri de atomi faţă de locurile disponibile, [1555] sau — mai frecvent — de ocuparea neintegrală a punctelor din reţele [1373, 2360].

În fine, starea unor echilibre de complexare în doi solvenţi nemiscibili concurenţi este influenţată de prezenţa simultană a mai multor agenţi de complexare. La coordinanţe mari, extracţia de pildă, într-un solvent organic se petrece mai bine dacă pe lîngă ligandul complexant mai este prezent un al doilea, capabil să completeze coordinanţa elementului a cărui extracţie se urmăreşte. Îmbunătăţirea extracţiei se atribuie *efectului sinergetic* al acţiunii simultane a doi liganzi mult îmbunătăţită faţă de aceea a fiecăruia din ei în parte [1298, 2662, 2713, 3111].

Una din cele mai importante proprietăţi atomice, *electronegativitatea relativă*, este tratată într-o lucrare de ansamblu [221] din care însă rezultă insuficienta dezvoltare a consecinţelor ei asupra însuşirilor substanţelor.

Rezultă din aceste spicuiri din literatura chimiei coordinative, că problemele teoretice ale coordinaţiei îmbracă aspecte multiple şi că însuşirile fizice ca şi comportările chimice ale substanţelor pot fi înţelese sau prevăzute numai dacă avem în vedere toate aceste aspecte teoretice. Unele din acestea se vor dezvolta în continuare şi anume acelea care ţin de geometria de coordinare pentru coordinanţa 8.

Scanned with OKEN Scanner

Partea a II-a

CAPITOLUL 2

GEOMETRII DE OCTACOORDINARE

Determinarea simetriei de coordinare, a poliedrilor de complexare, definiți prin vîrfurile acestora ca nucleele atomilor vecini față de atomul de referință, este una din pasionantele preocupări ale chimiei structurale. Cunoaștem structura (ideală) a unui solid dacă știm poliedrul de coordinare al fiecărui soi de atomi și dacă știm modalitatea de îmbinare în spațiu a acestor poliedri. Desigur, formele geometrice sînt arareori de înaltă simetrie care se pot descrie cu mare ușurință. Ele se întîlnesc în structuri în care legăturile chimice sînt toate de același tip și intensitate, cum este cazul la structura majorității elementelor chimice în stare solidă și a unor compuși binari „ionici" sau „intermetalici" cum ar fi rețelele de tip NaCl, CsCl, CaF_2 și altele. În cei mai mulți compuși chimici însă simetriile de coordinare se abat de la formele ideale simple. Sîntem deci nevoiți a recurge la forme de referință simetrice pe care le considerăm în structurile date, *deformate*, *distorsionate*. Poliedrii de referință sînt luați arbitrar, de obicei aceia care se pot considera „cei mai de aproape înrudiți" cu poliedrii pe care trebuie să-i descriem structural. Astfel pentru coordinanța 8 am putea lua cubul ca poliedru de referință însă pentru formele de coordinare reale sînt mai aproape antiprisma sau dodecaedrul care să redea variantele distorsionate ale *acestora*. Relațiile de înrudire se vor descrie mai departe. Pe lîngă *factorul geometric* al caracterizării unei structuri solide mai trebuie să ținem seama de *factorul cuantic*, care definește *intensitatea norului electronic internuclear*. Precum s-a văzut, această intensitate se poate exprima în procente covalență între cîte două nuclee atomice implicate direct în legături, în nor comun. Dacă *intensitatea* relativă a legăturilor interatomice într-un solid se concentrează în jurul unui generator de complex, realizînd între nuclee un nor de peste 50% covalență, în mod obișnuit, și nu scade sub ~30% atunci vorbim de complecși *izolați* sau *monomeri*. Între aceștia se stabilesc fie forțe van der Waals (dacă complexul este intern, fără sarcină electrică formală), fie „relații ionice" cu un element alcalin sau cu ioni de amoniu ce concentrează numai o mică fracțiune dintr-o covalență, pe o direcție dată, obișnuit 1% dar care nu depășește ~10%.

Scanned with OKEN Scanner

Un complex este binuclear sau dimer dacă anumiţi liganzi *de punte* realizează procente mari de covalenţă între cîte doi generatori de complecşi. O reţea se stabileşte dacă practic toţi liganzii, sau majoritatea, sînt de punte. Pe de altă parte, dacă un ligand are doi sau mai mulţi atomi cu care se poate coordina la acelaşi generator de complex el se numeşte ligand *bi-* sau *polidentat*. De multe ori în solide se recunosc formaţiuni complexe care constau din puţini generatori de complecşi, ei constituind *oligomeri* sau *telomeri*. Diferenţierea intensităţii legăturilor internucleare face posibilă interpretarea corectă a coeziunii în solide, a temperaturilor de schimbare a stării solide, a durităţii, clivajului şi a multor transformări chimice ale combinaţiilor coordinative. Schema ce urmează încearcă să prezinte

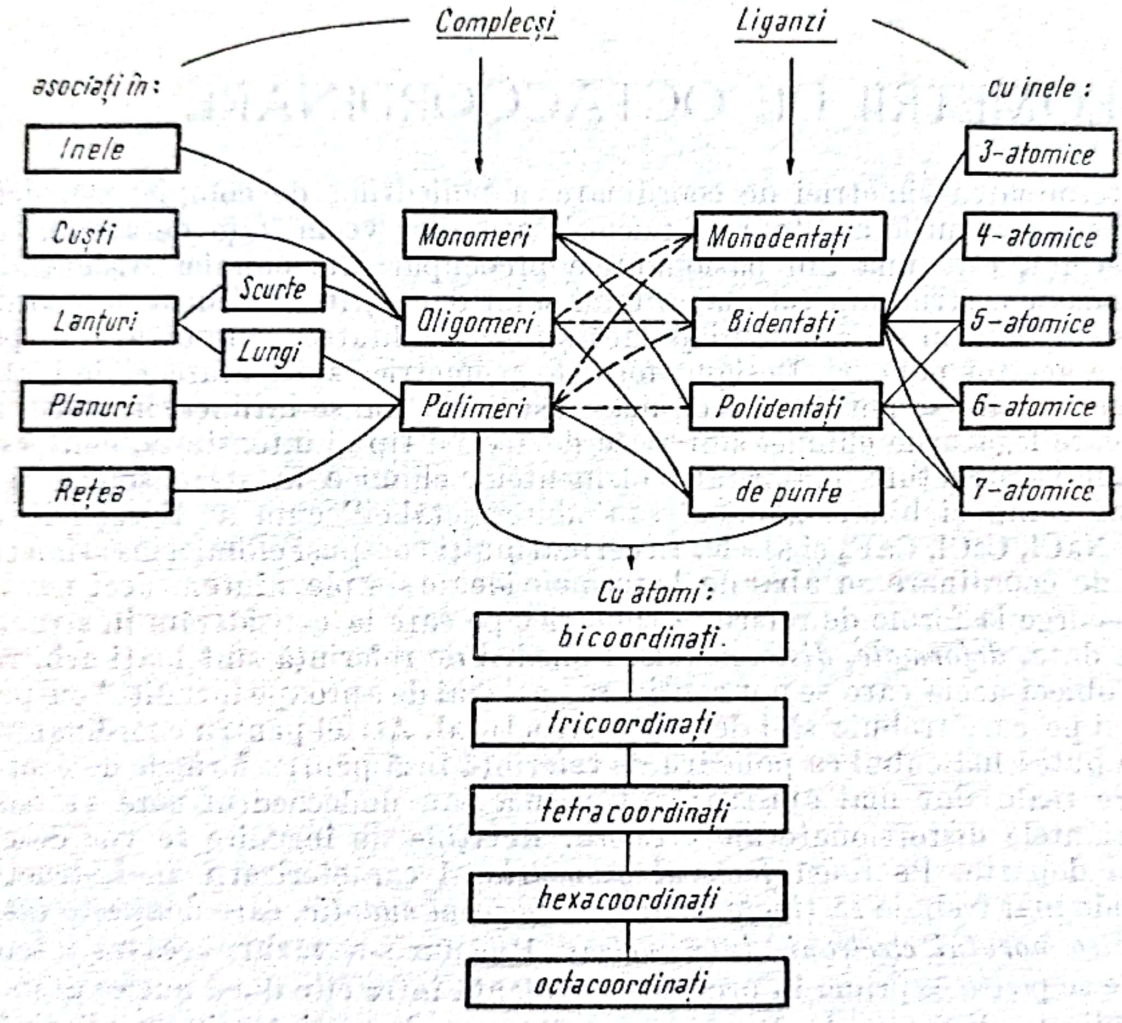


Fig. 65. — Schema de ansamblu privind combinaţiile complexe

o clasificare a compuşilor coordinativi în stare solidă după intensitatea relativă a legăturilor din reţea şi după tipurile de liganzi ce pot închide inele mai mici sau mai mari. În cadrul fiecărei geometrii de octacoordinare se va prezenta materialul cunoscut în ordinea dată în schema din figura 65.

Desigur există structuri în care se realizează cicluri chelatice mai mari de şapte, sau atomi de punte care pot avea şi coordinanţe ca 5 sau 7

sau chiar mai mari de 8, dar astfel de structuri sînt relativ rare fapt ce justifică omiterea lor din schema de ansamblu de mai sus — privind combinaţiile complexe.

2.1. MODELUL SFERELOR INCOMPRESIBILE

Încă de la începuturile investigaţiilor asupra structurii, prin difracţia razelor X, deci mai bine de o jumătate de secol, s-au impus ca modele atomice şi ionice, *sfere incompresibile*, cu ajutorul cărora s-au putut clădi modele de edificii atomice, şi care s-au şi găsit în realitate. Succesul acestor modele sferice s-a înregistrat în primul rînd la descrierea structurilor compacte ale atomilor de acelaşi fel, indiferent de intensitatea norului internuclear, de tipul de legătură (metalică sau van der Waals de pildă). Modelul geometric al construcţiei multor metale şi gaze nobile este acelaşi cu al aranjamentului spaţial al unor sfere ce ocupă volumul minim posibil. Umplerea *golurilor* dintre sfere cu altele mai mici, care „încap" în golurile respective a oferit modelul pentru unii dintre compuşii binari simpli. Reţeaua de NaCl, de pildă, rezultă dacă printre sferele ce reprezintă ionii de $Cl^{\ominus}$, în golurile octaedrice se plasează sfere mai mici, ionii de $Na^{\oplus}$ (golurile sînt egale ca număr cu sferele mari). Dacă golurile tetraedrice, de două ori mai numeroase decît sferele ce le creează, se ocupă cu alte sfere mai mici — ce se potrivesc cu aceste goluri — rezultă modelul reţelei de CaF_2. În acest fel s-au putut calcula *rapoarte de raze* pe baza cărora să se poată prezice anumite structuri îmbrăcate de partenerii atomici sau ionici sferici. Cu timpul însă s-au recunoscut tot mai multe abateri de la aceste modele simple. Mai mult, s-a constatat că atomi de acelaşi fel pot, în unele structuri, să ocupe goluri mai mici (să zicem tetraedrice) iar în altele să ia locul în unele mult mai mari (ca de pildă în cele octaedrice sau chiar dodecaedrice). Un asemenea comportament este într-o evidentă contrazicere cu modelul sferelor incompresibile şi chiar cu incompresibilitatea atomilor înşişi în condiţii obişnuite — recunoscută experimental.

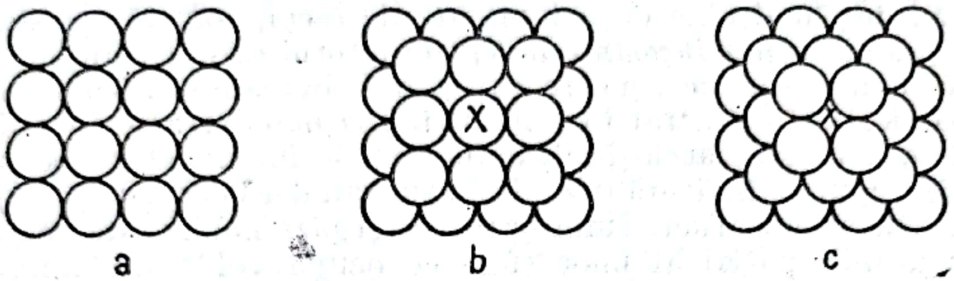
Deşi modelul sferelor incompresibile are un caracter limitat la unele structuri simple, el ne oferă o primă indicaţie, prin suma razelor atomice, asupra distanţei aproximative la care se produce ecranarea completă a unui nucleu faţă de nucleul atomului partener.

În general, *atomii de acelaşi fel* într-o reţea ordonată, cristalină, au *tendinţa de a-şi asuma aceeaşi geometrie, aceeaşi simetrie de coordinare*. Dar se întîmplă să existe doi sau trei atomi ai aceluiaşi element distincţi din punct de vedere cristalografic. Abaterea de la simetria proprie a unui atom are loc la suprafaţa reţelei unde se manifestă nesaturare coordinativă ca şi în jurul punctelor defecte ale reţelei respective. Tendinţa către aceeaşi geometrie de coordinare păstrează atomii aceluiaşi element şi în reţelele mai puţin simetrice, poliedrul de coordinare deformat fiind asumat de către toţi atomii echivalenţi ai reţelei. Deformarea însăşi apare ca să se ajungă la o echivalenţă de coordinare pentru fiecare specie de atomi în parte.

Scanned with OKEN Scanner

Structurile cu geometrii de coordinare mai puţin simetrice le raportăm la acelea de simetrie mai înaltă faţă de care pierderea unor elemente de simetrie duce la *deformare, la distorsionare.*

Cele mai simple şi în acelaşi timp cele mai simetrice structuri de referinţă sînt acelea ale împachetării compacte a atomilor unui element care se pot reda şi prin modelul sferelor incompresibile. Astfel dacă am căuta să reproducem cu ajutorul sferelor structura compactă am constata cu uşurinţă că există două variante de a o realiza, ce se deosebesc prin simetria lor, simetria cubică şi cea hexagonală.



Aranjament pătratic al unui strat de sfere egale, fiecare fiind vecin cu alţi 4

Două straturi de sfere egale suprapuse (suprapunerea peste golurile din stratul inferior).

Trei straturi de sfere egale suprapuse.

Fig. 66. — Vedere de pe direcţia perpendiculară pe planul hîrtiei a unor sfere ce se succed în trei straturi în aranjamentul cubic compact. Sfera X din al doilea strat (*b*) este în contact cu 12 vecini dacă este acoperit şi cu stratul al treilea (*c*).

Simetria cubică o putem realiza dacă suprapunem straturi de sfere care într-un plan au un anturaj pătratic (fig. 66). Din figură se observă că sferele se aşează stabil dacă golurile unui strat inferior se ocupă cu sferele stratului ce urmează în aranjamentul *cubic compact.* Aranjamentul sferelor într-o reţea *cubică simplă* (instabilă) ar trebui să-şi dispună straturile succesive de sfere pe sferele din straturile inferioare, proiecţia lor pe planul hîrtiei fiind aceea a unui singur strat (fig. 66*a*)

De pildă X în stratul al doilea este vecin cu cîte patru alte sfere din 3 planuri vecine. *Poliedrul de coordinare* este cubooctaedrul (fig. 67).

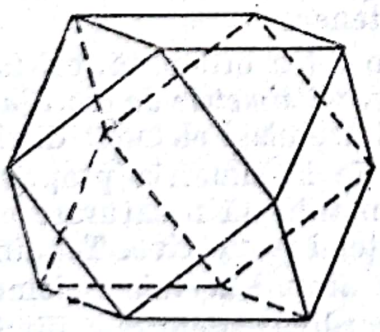


Fig. 67. — Cubooctaedrul ca poliedru de coordinare în aranjamentul cubic compact.

Centrul şi fiecare din cele 12 vîrfuri ale cubooctaedrului sînt centre de sfere. În acest fel *fiecare* sferă este în centrul unui cubooctaedru şi face parte din vîrful a alţi 12 cubooctaedri ce se găsesc întrepătrunşi în jurul

sferei respective. Să mai observăm că în figura 66, dacă s-ar mai plasa încă o sferă într-un al patrulea strat s-ar realiza o piramidă pătratică — o jumătate de octaedru — pe feţele căreia sferele vin în contact fiecare cu cîte 6 vecini, hexagonal. Din aceeaşi figură se observă că stratul al treilea se suprapune peste sferele stratului întîi. Cîte 6 sfere din aceste 3 straturi lasă goluri octaedrice între sfere, iar cîte 4 din două straturi vecine delimitează goluri tetraedrice (figura 68 *a* şi *b*). Centrele golurilor

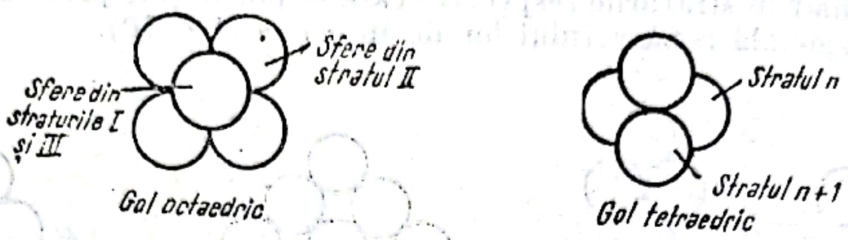


Fig. 68. — Formarea golurilor în împachetarea compactă: *a* — octaedrice cu sfere din 3 straturi vecine: *b* — tetraedrice cu sfere din 2 straturi vecine.

octaedrice se găsesc pe centrele feţelor pătratice ale cubooctaedrului iar cele ale tetraedrilor pe normala feţelor triunghiulare respective. Prin urmare fiecare sferă este vecină cu 6 goluri octaedrice şi cu 8 goluri (triunghiulare şi) tetraedrice.

Aceste goluri printre sferele de rază R se pot ocupa de sfere de rază mai mică r (fig. 69) cu condiţia ca raportul razelor să nu depăşească o anumită valoare. Golurile octaedrice se ocupă dacă avem cel mult

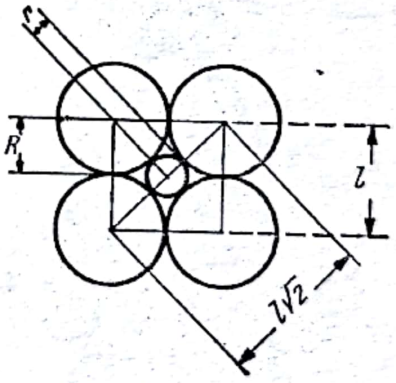


Fig. 69. — Raportul maxim al razelor unor sfere într-un gol pătratic, respectiv octaedric (pentru $l = 2R$).

$$\frac{r}{R} = \frac{\frac{l\sqrt{2}}{2} - \frac{l}{2}}{\frac{l}{2}} = \sqrt{2} - 1 = 0{,}414,$$

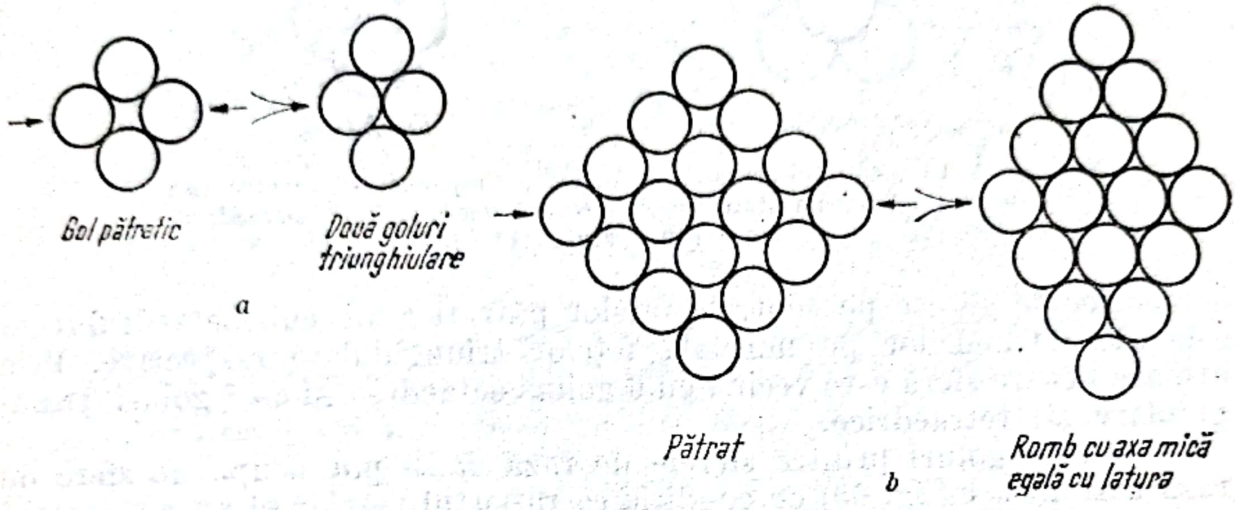
iar cele tetraedrice se demonstrează similar pentru raportul la cel mult

$$\frac{r}{R} = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} - 1 = 0{,}226.$$

Ocuparea golurilor octaedrice duce la o reţea de tip NaCl, formată dintr-o reţea cubică compactă de clor şi alta de sodiu deplasate una faţă de alta cu o jumătate din muchia celulei elementare. Dacă se ocupă golu-

rile tetraedrice atunci se obţine o reţea de tip CaF_2, formată dintr-o reţea cubică compactă de Ca şi o reţea cubică *simplă* de F cu muchia cubului elementar egală cu jumătatea muchiei celulei elementare definite prin nucleele de calciu, centrele de greutate ale acestor cuburi coincizînd în aceleaşi puncte.

Aranjamentul cubic compact îl putem realiza dacă succesiunea straturilor o urmărim pe feţele octaedrice (fig. 66 *c*) cu un aranjament compact chiar în straturile respective care se pot obţine prin comprimarea după o diagonală a pătratului lor de înscriere (fig. 70).



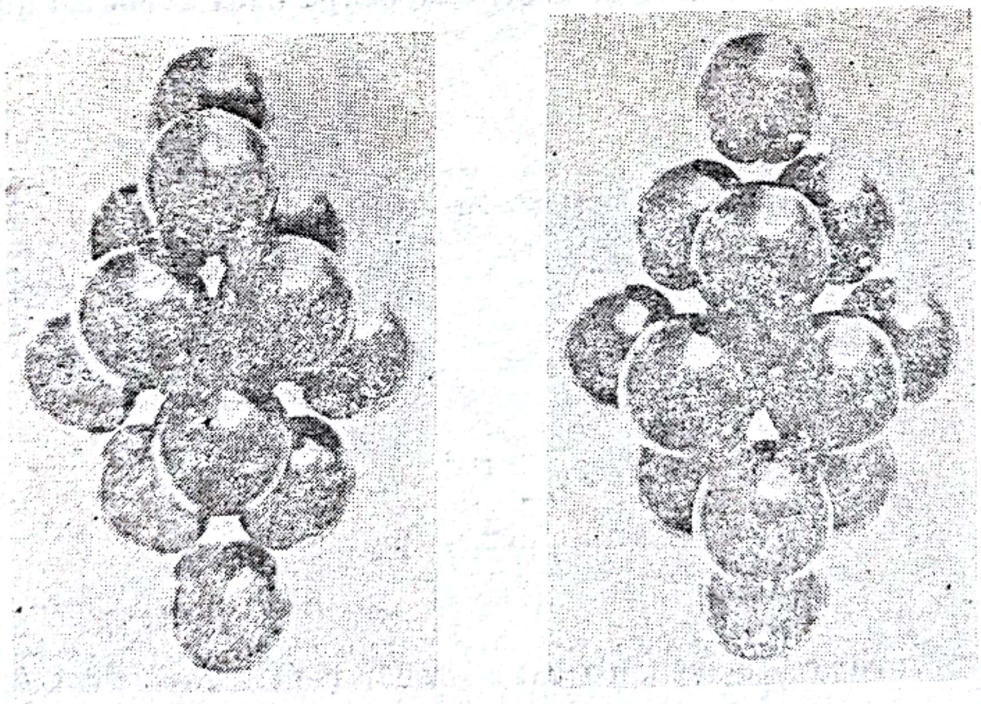


Fig. 70. — *a* şi *b* — Formarea unui strat compact; *c* şi *d* — Ocuparea golurilor triunghiulare.

Să remarcăm că prin creşterea numărului de vecini tangenţi de la 4 la 6, golurile pătratice se transformă în goluri de două ori mai numeroase, triunghiulare (fig. 70 *a* şi *b*), cărora le revin două orientări : ▽ şi Δ.

Scanned with OKEN Scanner

Este evident că în această situaţie nu se pot ocupa toate golurile triunghiulare ci numai jumătate din numărul lor. Un strat ce se suprapune peste altul are două modalităţi de a se aşeza şi anume ori în golurile ∇ (fig. 70 *c*) ori în cele Δ (fig. 70 *d*). Pentru două straturi nu are vreo importanţă care din goluri se ocupă. Aceasta însă este hotărîtoare pentru cel de al treilea strat. Dacă golurile ocupate de stratul al doilea sînt con-

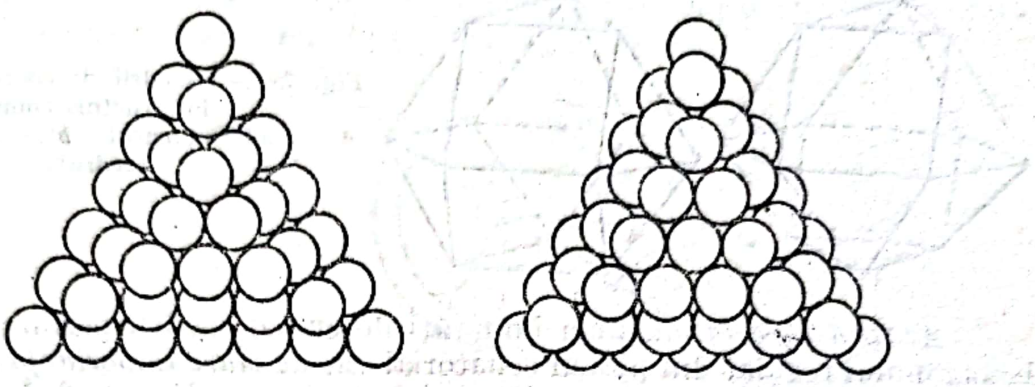
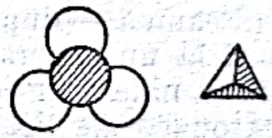
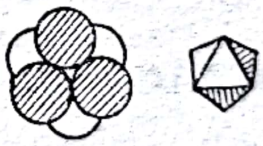


Fig. 71. — *a* — Secvenţe de straturi cu aranjament cubic compact în care se ocupă goluri de aceeaşi orientare ; *b* — Secvenţe de straturi în aranjamentul hexagonal compact în care golurile se ocupă alternativ cu orientări diferite.

secvent ocupate şi de sferele stratului al treilea (orientarea golurilor triunghiulare se păstrează) atunci recunoaştem în tetraedrul ce se conturează că pe feţele laterale ale lui se regăseşte aranjamentul pătratic al sferelor. Proiecţia pe verticală a centrelor sferelor nu se suprapune pentru 3 straturi succesive, ci ficcare al patrulea strat de sfere îşi proiectează centrele în acelaşi punct. Din această cauză succesiunea de straturi se notează



a) — gol tetraedric



b) — gol octaedric

Fig. 72. — Golurile între sferele ce le conturează şi acestea văzute după o axă ternară perpendicular pe planul hîrtiei.

convenţional *ABCABC* etc. Dacă însă un strat se suprapune peste altul ocupînd golurile într-un sens (să zicem Δ) iar al treilea le ocupă pe cele de orientare contrară (∇), atunci centrele sferelor se proiectează în acelaşi punct la o secvenţă de cîte două straturi numai, scriindu-se aceasta prin succesiunea *ABABAB* ... etc. Figurile care ilustrează aceste alternative sînt 71 *a*, *b*, 72 *a*, *b* şi 73 a, *b*.

Acest din urmă aranjament revine structurii hexagonal compacte. Golurile tetraedrice şi octaedrice sînt redate de sferele a două straturi vecine.

Cei 12 vecini cubooctaedrici ai aranjamentului cubic compact sînt 3+6+3 în straturi adiacente ceea ce însemnează că cubooctaedrul este

plasat după axa C_3 a lui, pe o față triunghiulară. În aranjamentul hexagonal sînt tot 12 vecini dar orientarea lor este schimbată. Dacă secționăm cubooctaedrul după planul ecuatorial ce conține hexagonul regulat și rotim jumătatea de jos, de pildă, cu 60°, obținem poliedrul de coordinare în aranjamentul hexagonal compact.

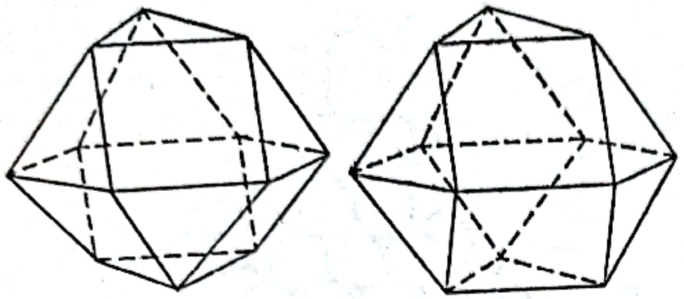


Fig. 73. — Poliedrii de coordinanță 12 în structuri compacte.
a — Cubooctaedrul; *b* — Anticubooctaedrul.

Această inversare a unei jumătăți de cubooctaedru permisă în baza hexagonului regulat din planul ecuatorial *este de mare importanță și pentru mulți alți poliedri de coordinare, în special pentru coordinanța 8*. În analogie cu formarea antiprismelor din cub sau prisme am denumit formele poliedrice cu o jumătate de figură răsucită cu prefixul „anti" atașat numelui poliedrului de la care derivă, în acest caz „anticubooctaedru".

Spre deosebire de antiprismele ce rezultă prin răsucirea a două fețe bazale opuse, cînd răsucirea aduce cu sine o scurtare a distanțelor de la vîrfurile poliedrilor la centrul de greutate, formele „anti", ce se obțin printr-o simplă rotire în jurul unui plan median ce secționează poliedrul cu un poligon regulat — pătrat sau hexagon — nu-și modifică distanțele de la vîrfuri la centrul poliedrului.

Poliedrii de referință se consideră întotdeauna cu muchiile egale, ceea ce înseamnă — după modelul sferelor incompresibile — că toți atomii coordinați la un generator de complex sînt tangenți între ei, respectiv că lungimea muchiilor corespunde cu distanța minimă de ecranare a nucleelor atomice ale liganzilor.

2.2. OCTACOORDINANȚA CUBICĂ

Cubul ca poliedru de coordinare nu este caracteristic pentru complecși izolați, pentru coordinanța discretă. El este caracteristic unor rețele și unor compuși de tip cușcă. Pe baza modelelor sferelor incompresibile se calculează că raportul razelor atomice trebuie să fie 0,732 pentru ca atomul cu nucleul în 0 să fie în contact cu 8 vecini și aceștia de asemenea să fie tangenți între ei (fig. 74) cîte 6, octaedric

$$\frac{r}{R} = \sqrt{3} - 1 = 0{,}732,$$

dacă $r = R$ atunci

$$l = 1{,}156 \cdot 2R.$$

Formula de coordinaţie pentru CsCl de pildă se poate reda astfel:

$$Cs^{[8]}\ Cl^{[8]}$$
$$\downarrow 1{,}00 \downarrow$$
$$\boxed{6 : 1{,}15}\ \boxed{6 : 1{,}15}$$

în care s-a luat ca unitate de măsură distanţa CsCl, iar distanţele Cs — Cs şi Cl — Cl sînt cu 15% mai lungi [1732].

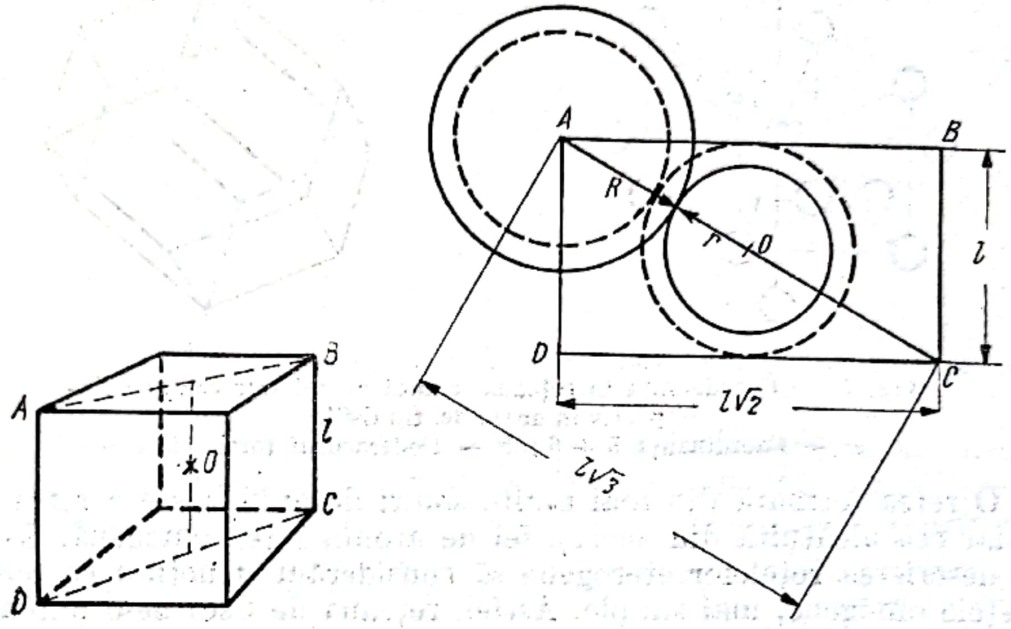


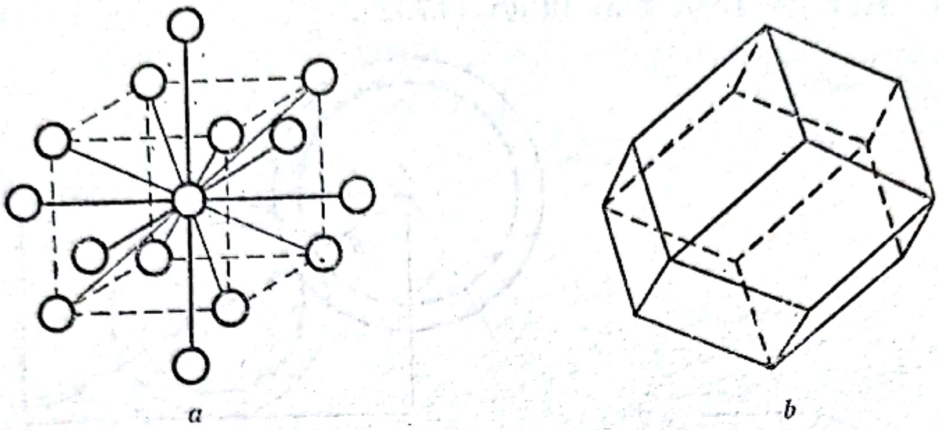
Fig. 74. — Rapoarte de raze în reţeaua de tip CsCl şi cea cubică cu interior centrat.

Practic se dovedeşte că raportul razelor de 0,732 este o limită inferioară pentru asemenea structuri, numite de tip *CsCl* sau *CsI*. Raportul este de obicei mai mare şi la limită ajunge să fie egal cu unu (sferele reprezentate prin cercuri punctate în fig. 74), cînd se atinge distanţarea maximă a sferelor egale şi fără contact între ele, această distanţă devenind $1{,}15 . 2R$. Dacă toţi atomii unui element se dispun după o asemenea simetrie se realizează *structura cubică cu interior centrat*, o structură afinată pe care o adoptă 22 metale. Metalele alcaline, bariul, vanadiul, niobiul, tantalul, cromul, wolframul şi europiul prezintă această singură structură în condiţii obişnuite iar calciul, stronţiul, titanul, zirconiul, hafniul, molibdenul, fierul, uraniul, neptuniul şi plutoniul au această structură la temperatură înaltă [1982, 2155, 2746, 3177, 3184, 3284]. (În [1887] se află înşirate şi elementele Be?, Sc, Y, La şi Tl care ar putea avea o formă cubică cu interior centrat). La temperaturi joase litiul şi sodiul îşi schimbă structura în hexagonal compactă iar cesiul la presiune înaltă trece în structură compactă [210].

Radiul, ca omolog superior al bariului cristalizează ca şi acesta cubic cu interior centrat [3138]. Un fapt surprinzător s-a constatat recent în structura cristalină a heliului. Obişnuit acest element inert, ca şi celelalte cinci omologe lui, cristalizează în structură compactă. S-a constatat că

^{3}He cristalizează cubic centrat intern [1114, 1115, 1707, 2990] şi că ^{4}He chiar poate să-şi asume structura cubică cu interior centrat alături de ^{3}He [1623, 1707, 3198].

În cele două tipuri de reţele coordinanţa 8 se poate considera întregită la o distanţă cu 15% mai mare cu alţi 6 vecini dispuşi octaedric, după cum se vede din figura 75, poliedrul de coordinare fiind în acest caz un dodecaedru romboidal.



a *b*

Fig. 75. — Coordinanţa în reţeaua cubică cu interior centrat respectiv în aceea de tip CsCl.
a — Coordinanţa 8 + 6; *b* — Dodecaedrul romboidal.

O reţea formată din mai multe soiuri de atomi este o reţea eterogenă iar cea alcătuită din acelaşi fel de atomi, reţea omogenă. Este util ca la descrierea reţelelor eterogene să considerăm structura ca rezultînd din reţele omogene, mai simple. Astfel, reţeaua de CsCl ne-o putem imagina prin întrepătrunderea a două reţele cubice simple de cesiu şi de clor, astfel ca fiecare nucleu de cesiu să se plaseze în centrul unui cub elementar format din nucleele de clor şi viceversa. Aceasta înseamnă că cele două reţele sînt deplasate una faţă de alta cu o jumătate de diagonală cubică.

O altă remarcă importantă este aceea că un compus binar, AB, cu structură de tip CsCl, nu trebuie în mod necesar — sau nu în orice condiţii — să aibă o reţea ordonată aşa cum s-a descris mai înainte. Nu sînt rare structurile în care poziţiile din reţea se ocupă la întîmplare, ceea ce duce la o egală probabilitate de a se găsi în reţea o celulă elementară de tip CsCl sau cubic centrat interior. O asemenea structură se numeşte reţea cubică cu interior centrat dezordonată. Un exemplu îl constituie alama-β pe care o putem reda în cele două variante limită (fig. 76), ordonat şi dezordonat (haşurările pe jumătate sugerează probabilitatea egală de a fi unul din cele două specii atomice).

Soluţiile solide se pot înscrie într-o reţea cubică cu interior centrat ca şi structuri în care atomii componenţi ocupă statistic locurile disponibile, fără vreo preferinţă.

Doi factori geometrici pot complica reţeaua: distorsionarea şi neocuparea tuturor locurilor disponibile din reţea, respectiv ocuparea unor goluri improprii motivului reţelei. În ce priveşte primul factor, putem spune că de fapt toate geometriile de octacoordinare le putem deduce uşor, raţional prin deformarea pe care o suferă cubul şi vom analiza toate structurile octacoordinate pornind de la cub. Cel de al doilea factor determină *structurile defecte* dacă golurile se lasă neocupate dezordonat,

Scanned with OKEN Scanner

sau dacă rămîn neocupate sistematic anumite goluri, se pot deduce o mulţime de reţele cubice de diferite geometrii, în funcţie de modul cum se ocupă punctele şi golurile din reţea. Pentru aceasta este foarte uşor să considerăm un cub elementar format din 8 cuburi mai mici cu interior

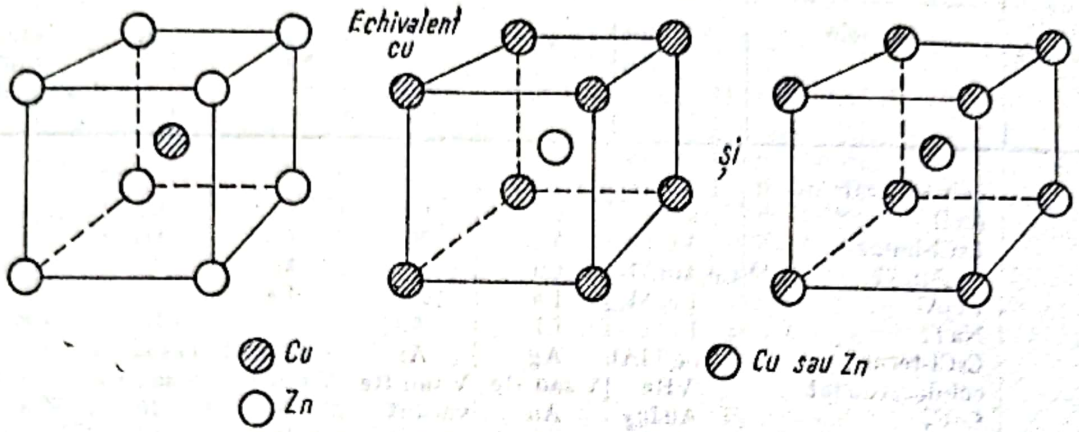


Fig. 76. — Relaţia dintre reţeaua de tip CsCl ordonată şi cea cubică cu interior centrat dezordonată pentru alama-β.

centrat (adesea, după cum vom vedea, celula elementară se constituie din 8 cuburi din cauza simetriei joase din interiorul acestora) şi să sistematizăm reţelele cubice după cum se ocupă punctele acestei reţele cu cele 4 specii atomice A, B, C şi D [860].

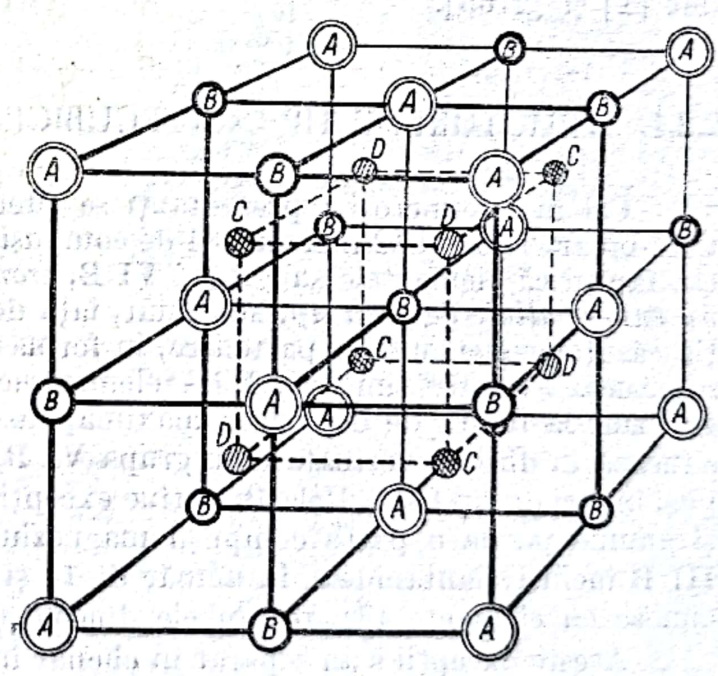


Fig. 77. — Cele 4 poziţii atomice obţinute prin alipirea a 8 cuburi mici cu interior centrat.

Cîteva structuri cubice corelate cu reţeaua cubică centrată intern, ce se pot deduce din figura 77 (tipurile de structură sînt simbolizate cu notaţia folosită în *Strukturbericht*), sînt date în tabelul 11 în care s-a trecut şi numărul de cuburi mici cu interior centrat ce defineşte celula elementară a reţelei respective.

TABELUL 11

Citeva structuri cubice corelate cu reţeaua cubică centrată intern [860, 862]

Tip de structură	Numele	Exemplu	Elemente în poziţia				Nr. cuburilor cu interior centrat al celulei elementare
			A	B	C	D	
A1	cub centrat intern (cci)	Cr	Cr	Cr	Cr	Cr	1
A2	CsCl-binar	VOs	V	V	Os	Os	1
$L2_1$	Cu_2MnAl	Cu_2MnAl	Cu	Cu	Mn	Al	8
DO_3	Fe_3Al	Fe_3Al	Fe	Fe	Fe	Al	8
B32	NaTl	LiAl	Li	Al	Al	Li	8
B2	CsCl-ternar	Ag_2TiAl	Ag	Ag	Ti sau Al	Ti sau Al	8(?)
A2	cci-dezordonat	VRe	V sau Re	V sau Re	V sau Re	V sau Re	8(?)
C1	CaF_2	$AuIn_2$	Au	vacant	In	In	8
C1b	MgAgAs	CuMgSb	Cu	vacant	Mg	Sb	8
B3	ZnS	InAs	In	vacant	As	vacant	8
B1	NaCl	UTe	U	Te	vacant	vacant	8

Tipurile de reţea *B1* şi *B3* fac ca atomii să-şi scadă coordinanţa la 6-octaedrică respectiv la 4-tetraedrică ca urmare a vacanţelor ivite în poziţiile indicate în tabel.

Lucrări teoretice ce se ocupă cu generalizarea în structurile cubice sînt [1] şi [2165].

2.2.1. STRUCTURI DE TIP CsCl ŞI CUBICE CU INTERIOR CENTRAT

Cei mai numeroşi reprezentanţi se cunosc de la tipul de structură CsCl-binar. Tabelul 12 include 184 de compuşi de acest tip. Este de remarcat faptul că elementele subgrupei VI B, *cromul, molibdenul şi wolframul nu cunosc aliaje de acest tip*. Mai mult, faţă de poziţia acestei grupe, poziţia căsuţelor elementelor partenere, în forma lungă a sistemului periodic, se situează relativ simetric. Dacă elementele alcaline grele cu halogenii grei sînt la limita de depărtare maximă, căsuţele V şi Mn în schimb se situează în directă vecinătate cu grupa VI B, elemente ce formează compuşi binari de tip CsCl. Relativ puţine excepţii se abat de la această regulă şi anume pe de o parte compuşii magneziului cu elementele subgrupei III B inclusiv lantanidele, în număr de 14 şi alţi 20 compuşi binari ce se cunosc cu elemente situate ambele dincolo de grupa VI B.

Aceste excepţii s-au separat în chenar în tabelul 12. Precum se vede uşor, cei mai numeroşi compuşi de acest tip cunosc lantanidele cu elementele subgrupelor I B şi II B, mai puţin cu cele din subgrupele VIII B şi III A. Din tabel se vede că majoritatea covîrşitoare a compuşilor sînt aliaje deşi tipul ce le reprezintă este o reţea tipică „ionică", compuşii salini fiind doar în număr de 11, cărora li se atribuie structură ionică.

Scanned with OKEN Scanner

TABELUL 12

Compuşi binari de tip CsCl. (Privire de ansamblu în [860] şi [2156], iar literatura suplimentară este indicată alăturat)

LiPd [957]
LiHg [3179]
LiAl [3179]
LiTl [2431, 3179]

RbBr [3175]
RbI [3175]
CsCl [3175]
CsBr [3175]
CsI [3175]
CsCN* [3175, 3155]
CsCN* [3175, 3155]

BeCo [860]
BeNi [860]
BeCu [3180]
MgAg [2431, 2498] [3211]
MgHg [860]
MgTl [3179]
MgSr [860]
MgSc [2658]
MgY [860]
MgLa [1706]
MgPr [1706]
MgNd [1706]
HgSm [1706]
MgGd [1413, 1706]
MgTb [1666, 1706]
MgDy [1666, 1706]
MgHo [1666, 1706]
MgEr [1666, 1706]
MgTm [1666, 1706]
MgLu [1666]
CaHg [860]
CaTl [3179]

SrHg [860]
SrTb [3179]
BaHg [860]
BaZn [860]
ScRu [860]
ScCo [860]
ScRh [860]
ScNi [860]
ScPd [860]

ScPt [860]
ScCu [860]
ScAg [860]
ScAu [860]
ScZn [1668]
ScAl [2658]
YRh [860]
YCu [858, 2092]
YAg [2092]
YAu [860]
YZn [565]
YCd [563]
YIn [2092]
YSi [2658]
LaAg [860]
LaZn [860]
LaIn [2092]
LaTl [1706]

γCeAg [860, 1098]
CeAl [860]
PrAg [860]
PrAu [860]
PrIn [2092]
NdAg [860]
NdAu [860]
NdZn [565, 1706]
NdTl [1706]
SmRh [860]
SmCu [565]
SmAg [860]
SmAu [860]
SmZn [565]
SmCd [563]
SmAl [2575]

EuCu [2092]
EuZn [1414, 1706]
EuCd [563, 1414, 1706]
EuHg [1414, 1706]
EuTl [563, 1706]
GdRh [1205]
GdCu [1205]
GdAg [858, 1205]
GdAu [1205]
GdZn [565]
GdCd [563, 1413]
GdHg [1413]
TbTh [860]
TbCu [565, 1706]
TbAg [564]
TbAu [564]
TbZn [565, 1706]
TbCd [563, 1706]
TbAg [1706]
TbTl [1706]
DyRh [862]
DyCu [565]
DyAg [860]
DyAu [564]
DyZn [565, 1706]
DyCd [563, 1706]
DyHg [1706]
HoRh [860]
HoCu [565, 1706]
HoAg [860]
HoAu [860]
HoZn [565, 1706]
HoCd [563, 1706]
HoHg [1706]
ErRh [860]
ErIr [862]
ErCu [1706]
ErAg [860]
ErAu [860]
ErIn [2091]
ErTl [1706, 2091]
TmRu [860]
TnRh [862]
TmPd [860]
TmCu [565, 1706]
TmAg [564]
TmAu [564]
TmZn [565, 1706]

TmCd [563, 1706]
TmHg [1706]
TmIn [2092]
TmTl [1706, 2092]
YbAg [2092]
YbAu [2092]

YbZn [563, 1706]
YbCd [563, 1706]
YbHg [563, 1706]
YbIn [563]
YbTl [563, 1706]
LuRu [860]
LuRh [860]
LuPd [860]
LuCu [860]
LuAg [860]
LuAu [860]
LuZn [860]
LuCd [1706]
LuHg [1706]

ThTe [916]
TiTe [860]
TiFe [818, 858]
TiCo [818, 858]
TiNi [858]
TiRu [858]
TiOs [858]
ZrCo [858]

HfRu [858]
$Hf_{46}Rh_{54}$ [862]
HfOs [858]
VMn [748, 860, 1687]
VFe [858]
VRu [858]
VOs [858]
NbRu [858]
NiIn [199]
PdCu [860]
CuZn [94, 1654, 2431]
AgCd [2498]
AgHg [1689]
AuZn [2431]
AuCd [2431, 2498]
AuAl [5]

Scanned with OKEN Scanner

(continuare tabelul 12)

ZrRu	[858]	TaTc	[860]	TlSb	[3183]
$Zr_{46}Rh_{54}$	[862]	FeCo	[1887]	TlBi	[3183]
ZrOs	[858]	FeAl	[3076, 3181]	TlCl	[1182, 2676]
HfCo	[858]	CoAl	[3179]	TlBr	[1182, 2676]
		NiAu	[1887]	TlI	[152, 1182, 2676]
		NiAl	[2514, 3181]	TlCN*	[3175, 3155]

* Acești compuși ternari s-au inclus în tabel întrucît grupările CN și SH dispun de rotație în punctele rețelei ce le ocupă, rezultînd o simetrie sferică pentru ele, ca și pentru un singur atom, ceea ce justifică încadrarea lor printre compușii binari, din acest punct de vedere.

Fazele intermetalice de tip Cu_2MnAl sînt conținute în tabelul 13 în număr de 57. Pozițiile elementelor componente se pot citi în figura 77.

TABELUL 13

Compuși de tip Cu_2MnAl [860]

Li_2MgSn [2083]	Ni_2TiAl [2287]	Ni_2MgSn [2287]	Cu_2FeSn (t.i)* [2287]
Li_2MgPb [2450]	Ni_2TiSn [1480]	Ni_2MnGe [583]	$Cu_2(Cr,Ni)Sn$ (t.i)* [2287]
Co_2TiAl [1911]	Ni_2ZrAl [1912]	Ni_2MnSn [2287]	Cd_2CoSn [2287]
Co_2TiSn [1480]	Ni_2ZrSn [1480]	Ni_2MgSb [2287]	Cd_2NiSn [2287]
Co_2ZrAl [1912]	Ni_2HfAl [1912]	Ni MnSb [2287]	Cd_2MnSb [2216]
Co_2ZrSn [1480]	Ni_2HfSn [1480]	Pd_2MnSb [1256]	$Cu_{45}Ni_{29}Sb_{26}$ [2287]
Co_2HfAl [1912]	Ni_2VAl [1076]	Cu_2ZrAl [1912]	Au_2MnAl [2216]
Co_2HfSn [1480]	Ni_2NbAl [1912]	Cu_2HfAl [1912]	Zn_2CuAu [2668]
Co_2NbAl [1912]	Na_2NbSn [1480]	Cu_2MnAl [2287]	Zn_2AgAu [2118]
Co_2NbSn [1480]	Ni_2TaAl [1912]	Cu_2MnGa [2287]	Cd_2AgAu [2118]
Co_2TaAl [1912]	Ni_2HfGa [1912]	Cu_2TiIn [1911]	
Co_2NbGa [1912]	Ni_2NbGa [1912]	Cu_2MnIn [2287]	
Co_2TaGa [1912]	Ni_2TaGa [1912]	Cu_2MnSn (t.i.)* [2287]	
Co_2MnGa [1256]	Ni_2MnGa [1256]		
Co_2MnSi [1099]	Ni_2MgIn [1911]		
Co_2MnGe [583]	Ni_2TiIn [1911]		
Co_2MnSn [583]	Ni_2MnIn [1256]		

*t.i. = Faze de temperatură înaltă.

Tabelele 14 și 15 conțin compușii de tip Fe_3Al și de tip NaTl, ale căror structuri se pot interpreta cu ajutorul tabelului 11 și fig. 77.

TABELUL 14

Compuși de tip Fe_3Al

Li_3Hg	[2287]	[860] ←	Mg_3La	→	[1412]
Li_3Sb	[2287]	[860]	Mg_3Ce		[1412]
Li_3Bi	[2287]	[860]	Mg_3Pr		[1412]
Fe_3Al	[494, 2287]	[860]	Mg_3Nd		[1412]
Fe_3Si	[2287]	[860]	Mg_3Sm		[1412]
Cu_3Al	[494, 2287]	[860]	Cd_3Ce		[1412]
Cu_3Sn	[2287]	[860]	Cd_3Pr		[1421]
Cu_3Sb	[2287]	[860]	Cd_3Nd		[1412]
		[860]	Cd_3Sm		[1412]

TABELUL 15

Compuși de tip NaTl

LiZn	[2287]
LiCd	[2287]
LiAl	[2287]
LiGa	[2287]
LiIn	[2287]
NaIn	[2287]
NaTl	[2287]

Compușii din coloana a doua, inițial au fost considerați de autor, de tip NaTl [1412], dar se pare că au structura rețelei Fe_3Al [860]. Legăturile chimice în rețele de tip NaTl se tratează în [2288].

Scanned with OKEN Scanner

Structurile „semidezordonate" ale compușilor de tip CsCl-ternar se pot urmări la fel. Tabelul 16 conține cei 28 de compuși semnalați pînă acum. Tabelul 17 semnalează 18 „faze β" ([1888] indică aici apartenența LiAg, LiAl, TaH?), adică structuri stabile la temperaturi ridicate, care

TABELUL 16

Compuși de tip CsCl ternar [862]

Li_2HgTl	[2287]	Ti_5Re_4Au	[862]	Hf_2ReIr	[862]	Cu_2TiSn	[1304]
Ti_2MoAl	[362]	Ti_5Rh_4Re	[862]	$V_{10}Re_9Rh$	[862]	Cu_2ZrAl	[1304]
Ti_2MoGa	[362]	$Ti_5Rh_3Nb_2$	[862]	V_5Re_4Ir	[862]	Ag_2TiAl	[859]
$Ti_5Mo_3Ir_2$	[862]	Ti_5Rh_4Cr	[862]	$Co_{13}V_3Si_5$	[1099]	Al_5MnFe	[3032]
$Ti_5Re_2Ir_3$	[862]	Ti_5Rh_4Mo	[862]	Ni_2LuHf	[862]	$Al_5Mn_3Co_2$	[3035]
Ti_5Re_4Pd	[862]	Ti_5Rh_4W	[862]	Cu_2TiAl	[1304]	$Al_5Mn_3Ni_2$	[3034]
$Ti_{50}Re_{47}Pt_3$	[862]	Hf_2FeNi	[862]	Cu_2TiIn	[1304]	$Al_5Mn_3Cu_2$	[3033]

fac tranziția spre soluțiile solide. În acești compuși rapoartele atomice sînt redate aproximativ și există domenii mai largi sau mai înguste în care concentrațiile relative se pot schimba fără ca structura să se modifice. Pentru mulți compuși temperatura favorizează structurile cu distribuție dezordonată a componenților.

Detalii suplimentare privitoare la aceste tipuri de rețele și la proprietățile generate de ele se găsesc în cîteva lucrări de ansamblu [562, 860, 1261, 1303, 1733, 1888, 1889].

TABELUL 17

„Faze β" structuri cubice cu interior centrat dezordonat [862, 2287]

Formulă aproximativă	Atomi %	Formula aproximativă	Atomi %
Cu_2Be	Be 31	AgZn	Zn 34—39
CuZn	Zn 45—48	AgCd	Cd 48,5
$CuZn_3$	Zn 74	Ag_3Al	Al 25
Cu_3Al	Al 24	Ag_3In	In 25
Cu_3Ga	Ga 23,7	Au_4Al	Al 19
Cu_4In	In 20	Pd_3Cd_2	Cd 57 [1259]
Cu_5Si	Si 16	MnNi	Ni 47
Cu_3Ge	Ge 27	Mn_3Zn_2	Zn 40
Cu_5Sn	Sn 14,9	Mn_3Si	Si 25

Coordinanță cubică mai puțin regulată se întîlnește în rețelele cu goluri anionice, ca în oxizii lantanidelor și actinidelor [2557], în unele halogenuri de argint și cupru [1680, 3156] cu goluri cationice.

Sodiul se găsește octacoordinat cubic, ca în CsCl, în fluorurile mixte cu multe lantanide și în oxizi micști cu Pt, ca $NaLn_3F_{10}$: Ln = Y, Ho, Er, Tm [2176, 3302] și $NaPt_3O_4$ [3122, 3123].

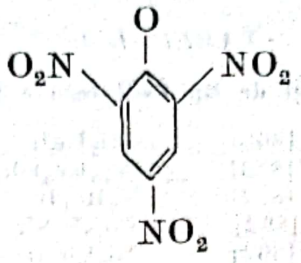
Coordinanța cubică dezordonată din Mn_3Si [1730, 3164] probabil o aduce în înrudire cu Fe_3Al, forma dezordonată.

Structuri cubice cu interior centrat mai complexe revin unor aliaje, cum sînt Cu_5Zn_8, Cu_9Al_4, $Co_3Al_3Si_4$, V_5Al_8, Fe_3Zn_{10}, $Ni_3(Al,Si)_7$ [860].

Scanned with OKEN Scanner

„Fazele γ" sînt de asemenea cu structuri cubice [1889]. Este deosebit de interesant de semnalat că în compușii

$$\{[(p\text{-}MeC_6H_4)_3P]_8Au_9\}\ X_3 : X = NO_3,\ PF_6 \text{ sau} \qquad [257]$$



există un aranjament cubic de 8 atomi de Au în jurul celui de-al nouălea, central. Simetria cubică este aproape perfectă.

Primul exemplu de *complex anionic izolat, cubic* aproape perfect este $[N(C_2H_5)_4]_4[U(NCS)_8]$ în care legăturile U—NCS sînt liniare, după axele ternare ale cubului [714].

Heptafluoro-uranatul (VI) de cesiu are o structură cubică cu interior centrat cu goluri anionice și cationice $CsUF_7$ [2596] în care 7 din cele 8 poziții ale cubului se ocupă de F iar centrele cuburilor se ocupă numai în proporție de 1 : 2.

2.2.2. STRUCTURI DE TIP CaF_2

Dacă structura de CsCl este specifică compușilor intermetalici, rețeaua de CaF_2, în schimb, este reprezentativă pentru compușii formați din elemente cu mari diferențe de electronegativitate, pentru compușii predominant ionici. Partenerul electronegativ este fie fluorul, fie oxigenul, în compușii cei mai numeroși. Următoarele fluoruri au rețeaua de CaF_2 [397]:

MF_2 : M = Ca, Ba, Ra, Cd, Hg, Pb [80]; Sr, Eu [80, 3176]
$NaLnF_4$: Ln = lantanid și Y [2556, 2989]; $KLaF_4$ [3159, 3279]
Na_2ThF_6 [3279]; K_2ThF_6 [3159, 3279]
Na_3UF_7 [3286]; γ-Na_2UF_6 [1871, 3279]; α-K_2UF_6 [1871, 3159]
$NaCaCdYF_8$ [3159]
Na_3AnF_8 : An = Pa, U, Np [453]

Fluorurile de calciu, stronțiu și bariu pot forma soluții solide cu fluoruri sau oxizi ai elementelor trivalente:

CaF_2-YF_3	[1238]
MF_2-LaF_3 : M = Ca, Sr, Ba	[1238]
MF_2-ScF_3 : M = Sr, Ba	[2462]
$CaF_2-Tb_2O_3$; CaF_2-TbOF; CaF_2-TbF_3	[151]

Se cunosc și unele oxofluoruri complexe de tip CaF_2:

$Y_7O_6F_9$ [304] și $(Ca,Y)F_{2+x} - UO_{2+x}$ [582].

De asemenea se cunosc unele cloro-bromuri de Sr și de Ba în care simetria rețelei CaF_2 se păstrează cu toate că anionii ocupă statistic pozițiile anionice [1018].

Scanned with OKEN Scanner

Adesea structurile substanţelor ternare dovedesc aranjament dezordonat al cationilor în reţea, şi formează soluţii solide între ele [3279] sau chiar cu fluorura de calciu [2556], după cum reiese din exemplele de mai sus.

Bioxizii unor metale au structură de CaF_2:

MO_2: M = Po, Th, Pa, U, Np, Pu, Am [3159]; M = Th, Pa, U, Np [3279]; M = Pb (la 50—75 kilobari şi 500—700°C) [2948]; M = Ce, Th [3221]; M = U (peste 1 000°C) [216]; M = Np [2743].

Soluţia solidă $ThO_2 - U_3O_8$ la 1400°C formează o reţea de tip CaF_2 [2073].

O lucrare care se ocupă cu polimorfismul oxizilor de lantanide trece în revistă (cu 153 referinţe) oxizii de tip CaF_2 [1116], iar altă lucrare [3255] sistematizează structurile de acest tip, printre altele.

Formele de temperatură înaltă ale bioxizilor de zirconiu şi de hafniu sînt tot de acest tip [2818, 2982, 3279].

Printre oxizii ternari, uranaţii(V) ai unor lantanide sînt cu structuri de CaF_2, ca şi unii protactinaţi(V):

MUO_4: M = Sc, Y, La, Bi, Nd, Sm, Eu, Gd	[2562]
$CeUO_4$	[2566]
$MPaO_4$: M = metal(III), lantanid	[1450]
$M_2U_2O_6$: M^I = Li, Na, K	[1558, 2563]
$M^{II}U_2O_6$: M^{II} = Mg, Mn	[1558]; Cd [1558, 2563]

Numeroase alte sisteme de oxizi metalici cunosc structura fluorinei; unele numai la temperatură înaltă:

$Ln_3Pb^{IV}O_7$: Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Y	[2810]
MTe_3O_8: M = Ti, Zr, Hf, Sn	[1040]
$CdTm_4Mo_3O_{16}$	[380]

$MLn_4Mo_3O_{16}$ şi $MLn_4Mo_2WO_{16}$: M = Ca, Cd şi Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb şi Y; M = Sr, Pb şi Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu [932]; M = Ca, Sr, Cd, Pb şi Ln = lantanid [931]

$MLn_6Mo_4O_{22}$	: M = Ca, Sr, Cd, Pb şi Ln = lantanid	[931]
$M'Ln_4Mo_3O_{15}F$	: M' = Li, Na, K şi Ln = lantanid	[931]

În acestea molibdenul se poate substitui cu wolfram [931].

Ln_3NbO_7 : Ln = La—Dy [666, 3000]; Ln = La [2983].

În astfel de compuşi se găsesc adesea goluri în reţea, poziţii neocupate şi se formează soluţii solide ca în cazul unor uranaţi [295, 2373, 3034], titanaţi [2421, 2426], zirconaţi [2420, 2423, 2817, 3324] sau oxizi de lantanide [1284, 3231].

Soluţii solide cu goluri anionice sînt Ln_2ThO_5: Ln = La, Gd, Yb [791] şi $(1 - x)Ln_3NbO_7 + xSm_3NbO_7$: $x \geqslant 0{,}8$ [2983].

S-au studiat soluţii solide de tip CaF_2 cu amestecuri formate din ZrO_2, HfO_2, CeO_2, ThO_2, SrO, BaO, oxizi de lantanide, Y_2O_3, Fe_2O_3, Co_2O_3 şi MgO [2910].

Tazheranita are de asemenea o reţea de tip CaF_2 [1536].

Simetria reţelei CaF_2 s-a găsit în structura unor oxofluoruri de uraniu [1555], californiu [2316], stibiu [132] şi bismut [3283].

Nitrura de uraniu, UN_2 [3279] şi oxonitrura de tantal TaON [406] la temperatură înaltă au reţeaua de CaF_2.

Scanned with OKEN Scanner

La temperatură înaltă şi dicarbura de uraniu UC_2 [141, 3279] se transformă într-o reţea de tip CaF_2 (probabil şi ThC_2 [1405]).

Unele dihidruri interstiţiale TiH_2 şi ZrH_2 [2571, 2775, 3279], HfH_2 [2775, 3279], CrH_2 [2826] au aceeaşi simetrie.

Aliajele cărora li se poate atribui o structură de CaF_2 sînt foarte puţine :

PtM_2 : M = Al [882, 1890]; M = Ga, Sn [1890]
AuM_2 : M = Al, Ga [1890]; M = In [860, 1890]
$MgPu_2$ [1890]; β-$FeSi_2$ [852]; $CoSi_2$ [1890]; $IrSn_2$ [1890]

Aliaje în care poziţiile calciului sînt ocupate de Sn, în reţea de tip MgMgAs, sînt : NbCoSn, NbRhSn, TiNiSn, ZrNiSn, ZrPdSn, HfNiSn [1480].

Se poate afirma în general că reţeaua de CaF_2 este mult mai rar întîlnită în structuri complete şi ordonate decît aceea de CsCl. Cîteva structuri ordonate de tip *anti-*CaF_2, în care coordinanţa 8 revine partenerului mai electronegativ, sînt următoarele :

M_2O : M = Li, Na, K, Rb [3160]; M = Li [1732]
M_2S : M = Li, Na, K, Rb [3160]; M = Li [1732]
M_2Se : M = Li, Na, K [2498, 3160]; M = Li [1732]; M = Cu [2498]
M_2Te : M = Li, Na, K [3160]; M = Li [1732]; M = Na [2498]
(MgLi)E : E = As, Sb, Bi [1732]
Be_2E : E = B [1921], E = C [702, 1810, 3163]
Mg_2E : E = Si [2214, 3164], E = Ge, Pb [3164], E = Sn [1732, 3164]
Ca_2E : E = Si, Ge, Sn, Pb [2498]
Ba_2E : E = Si, Ge, Sn, Pb [2498]
Co_2Si [2498]
Ir_2P [1890]
Cu_2E : E = S, Se [1890]

2.2.3. STRUCTURI DE TIP $MoSi_2$. DEFORMAREA TETRAGONALĂ

Una din cele mai simple deformări a unei structuri cubice este aceea a alungirii după una din axele principale, C_4. Un aranjament cubic cu interior centrat devine acela al structurii tetragonale cu interior centrat (fig. 78).

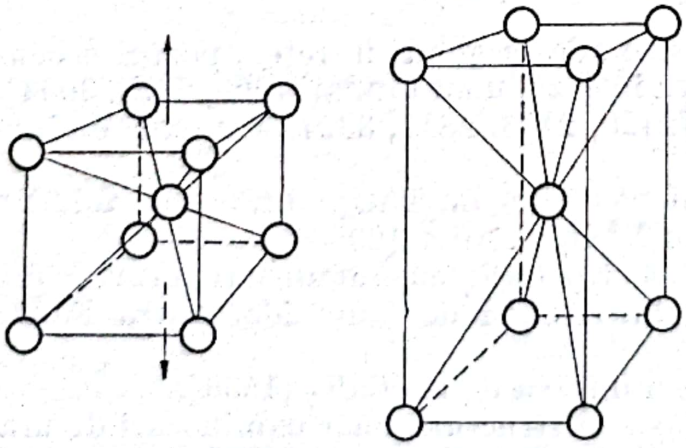


Fig. 78. — Deformarea structurii cubice cu interior centrat prin alungire după una din axele C_4.

Acest proces de deformare îl urmează unele metale prin răcire, care la temperatură înaltă au structură cubică cu interior centrat, ca de pildă

protactiniul [1926] sau plutoniul [1489]. Foarte de aproape înrudită cu structura cubică cu interior centrat este reţeaua de $MoSi_2$, în care celula elementară conţine 3 cuburi cu interior centrat care redau secvenţele în straturi ale atomilor de Mo şi Si. Se consideră convenţional că molibdenul este coordinat cu 10 Si şi Si cu 5 Mo, formula de coordinaţie fiind $Mo^{[10]}Si_2^{[5]}$.

În realitate la distanţe aproape egale se găsesc la fiecare atom, într-un anturaj cvasicubic, 8 vecini, după cum se poate vedea din figura 79.

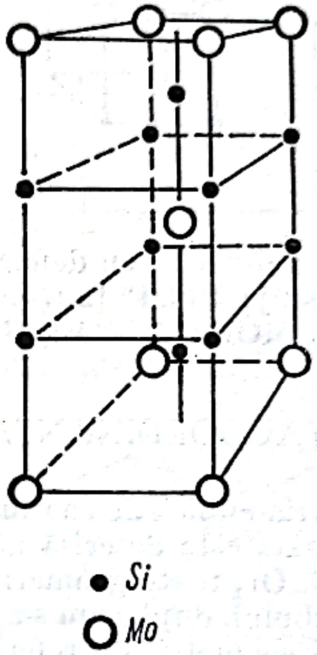


Fig. 79. — Celula elementară a $MoSi_2$.

Dacă ţinem seama şi de cei 4 vecini în planul orizontal ai Mo — de pildă — coordinanţa totală este 14 adică 8+6 din structura cubică centrată intern. Tabelul 18 însumează compuşii avînd această structură.

TABELUL 18

Compuşi de tip $MoSi_2$ [2156] (Simbol „Strukturbericht" *C* 11)

$MgHg_2$	[2287]	$TmAu_2$	[863]	$PdHf_2$	[2159]
$ScAg_2$	[863]	$LuAg_2$	[863]	$CuTi_2$	[2104]
$ScAu_2$	[863]	$LuAu_2$	[863]	$CuZr_2$	[2159]
YAg_2	[863]	$TiAu_2$	[2341]	$CuHf_2$	[2159]
YAu_2	[863]	$ZrPd_2$	[1731, 2667]	$AgZr_2$	[2159]
Gd,Ag_2	[154]	$ZrAu_2$	[2156]	$AuZr_2$	[2159]
$GdAu_2$	[154]	$HfPd_2$	[2156, 2667]	$AuHf_2$	[2159]
$TbAg_2$	[863]	$HfAu_2$	[2156, 3245]	$AuMn_2$	[2894]
$TbAu_2$	[863]	MoU_2	[2554]	$ZnTi_2$	[2669]
$DyAg_2$	[154]	$MoSi_2$	[2287, 3273]	$ZnZr_2$	[2670]
$DyAu_2$	[154]	$MoGe_2$	[2287]	$ZnHf_2$	[2669]
$HoAg_2$	[863]	WSi_2	[2287, 3273]	$CdTi_2$	[2621]
$HoAu_2$	[863]	$MnAu_2$	[1253]	$CdHf_2$	[2670]
$ErAg_2$	[863]	$ReSi_2$	[2287, 3273]	$AlCr_2$	[2287]
$ErAu_2$	[863]	$PdTi_2$	[2159]	$AlTc_2$	[749]
$TmAg_2$	[863]	$PdZr_2$	[2159, 2892]	$AlTe_2$	[749]

Disiliciura de stronţiu conţine stronţiul cu aceeaşi coordinare ca şi un atom cu structură cubică cu interiorul centrat, revenind siliciului în acest

fel coordinanţa 8+6 [1667], poliedrul de coordinare fiind dodecaedrul romboidal. Aceeaşi coordinare revine cesiului în $CsMnCl_3.2H_2O$ [1487].

Cîteva aliaje de tip CsCl deformat tetragonal sînt semnalate în VRu, MnAu, ZnNi [2287]; VIr, TiRh, TiIr, $Nb_{60}Ru_{40}$, $Ta_{60}Ru_{40}$ [862].

Oxofluorura de ytriu poate fi obţinută într-o formă tetragonală, a tipului de reţea CaF_2 [3158] (fig. 80).

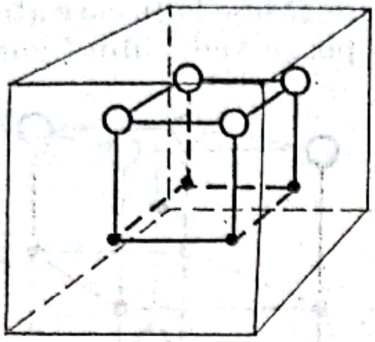


Fig. 80. — Celula elementară a YOF. Itriul formează reţeaua cubică compactă. ○ — oxigen; ● — fluor.

Alte oxofluoruri cu deformare tetragonală sînt: LaOF [2974, 3281]; SmOCl [2959]; PuOF [2974, 3281], iar de tip CaF_2, cu anioni plasaţi dezordonat, MOF: M = Ac, Ho (şi Ce ?) [2974, 3281].

2.2.4. OCTACOORDINANŢA CUBICĂ ÎN STRUCTURI COMPLEXE

Simetria cubică de coordinare în substanţe de compoziţie şi structură mai complexe, este descrisă de cele mai multe ori în forme distorsionate ale cubului. Or, toate geometriile de coordinare se pot vedea prin distorsionarea cubului, după cum s-a mai spus. Prin distorsionarea cubului se pot obţine alte geometrii de referinţă mai apropiate de coordinanţa reală a elementului octacoordinat.

Astfel, în unii compuşi de uraniu [1433, 3276] sau în unii zirconaţi de lantanide de tip piroclor [2551], cubul deformat se poate reda mai bine printr-o bipiramidă hexagonală „încreţită" (v. p.236). La fel, cubul deformat, atribuit calciului în bis-[hexahidroxo-aluminatul] de tricalciu, avînd reţeaua de tip granat, este mai bine descris de un dodecaedru trigonal, caracteristic octacoordinării în granaţi (v. p. 217—220, 231). De aceeaşi geometrie a dodecaedrului trigonal se apropie mai mult coordinarea la potasiu a unor compuşi macrociclici biologic activi [1071] formă de coordinare numită „cvasicubică" [779, 1587] (vezi p. 193).

Din aceste cîteva exemple se poate recunoaşte relativitatea raportării octacoordinanţei la forma cubică sau la altele derivate din ea.

Forma cubică de coordinare — mai mult sau mai puţin distorsionată — se atribuie unor elemente în următorii compuşi:

pentru Na : $Na_8[(Si_6Al_6O_{24})SO_4]$ [2674];

pentru K : $HKMg_2B_{12}O_{16}(OH)_{10}\cdot 4H_2O$ [683, 684]; $KCa_2[Si_4O_{10}F]\cdot 8H_2O$ [2967]; KCu_4S_3 [2565]; $K_2Ca(SO_4)_2\cdot H_2O$ [686]; $KBr.4S{=}C(NH_2)_2$ şi $KI.4S{=}C(NH_2)_2$ [354];

pentru Rb : $RbCl\cdot 4S{=}C(NH_2)_2$, $RbBr.\ 4S{=}C(NH_2)_2$, $RbI\cdot 4S{=}C(NH_2)_2$ [354];

pentru Cs : $Cs_2[UO_2Cl_4]$ [1250]; $CsF.\ 4S{=}C(NH_2)_2.\ 2H_2O$ [351, 354]; $CsCl.4S{=}C(NH_2)_2\cdot H_2O$ [352]; $CsCl\cdot 4S{=}C(NH_2)_2$, $CsBr\cdot 4S{=}C(NH_2)_2$, $CsI\cdot 4S{=}C(NH_2)_2$ [354];

Scanned with OKEN Scanner

pentru Ca : $Ca[B_2O_2(OH)_4]$ [2738]; β-Ca_2SiO_4 [937, 938];

pentru Tl : $TlX \cdot 4S=C(NH_2)_2$: X=Cl, Br, I, ClO_4, NO_3, NO_2, NCS, $^1/_2SO_4$, $^1/_2CO_3$ [353, 354];

pentru Pb : $PbX_2 \cdot 6S=C(NH_2)_2$; X=ClO_4, NO_2 [353, 354]; $Pb(ClO_4)_2 \cdot 6S=C(NH_2)_2 \cdot 2H_2O$ [354];

pentru Nb : Nb_2Se [675];

pentru Eu : Eu_2SiO_4 [937, 938].

2.2.5. DEFORMAREA „TETRAEDRICĂ" A CUBULUI. STRUCTURI DE TIP CUȘCĂ

Dacă trasăm diagonalele feţelor pătratice ale cubului astfel ca în 4 vîrfuri alternative ale acestuia să se întîlnească cîte 3, obţinem astfel muchiile tetraedrului de lungime $l\sqrt{2}$ dacă cubul le are de lungine l. Există două posibilităţi echivalente după cum vîrfurile cubului sînt A sau B.

Dacă acum ne imaginăm că putem modifica lungimile muchiilor, prin deplasarea punctelor A sau B de-a lungul axelor ternare ale cubului, C_3, atunci obţinem variante ale cubului deformat „tetraedric". De pildă, să

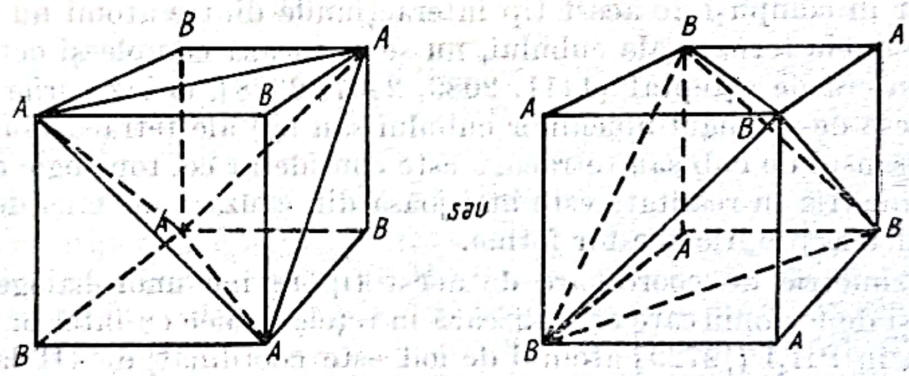


Fig. 81. — Tetraedri cu muchiile $l\sqrt{2}$ conţinuţi în cubul cu muchia l.

presupunem că punctele B din figura 81 *a* se apropie spre centru, muchiile AB se scurtează şi dacă ajung să fie $\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}l$ atunci ele devin coplanare pe feţele tetraedrului cu muchia $l\sqrt{2}$, punctele B se situează la mijlocul feţelor triunghiulare ale acestuia. La această limită rezultă un tetraedru. Dacă dimpotrivă, punctele B se depărtează pe axele C_3, muchiile se alungesc şi dacă ele devin $l\sqrt{2}$ rezultă un poliedru „stelat" format dintr-un tetraedru central pe feţele căruia sînt alipiţi 4 tetraedri de aceeaşi mărime. La acelaşi rezultat se ajunge dacă diagonalele cubului se scurtează de la $l\sqrt{2}$ la l prin *apropierea* (spre centrul O) pe axele C_3 ale vîrfurilor tetraedrului respectiv, cu deosebirea că toate muchiile sînt l în loc de $l\sqrt{2}$. Figura 82 arată cubul şi „tetraedrul tetrapiramidat" cu 4 tetraedri.

Topologic vorbind toate aceste schimbări sînt echivalente şi duc la diferenţierea punctelor *A* şi *B* în raport cu centrul, rezultînd un tetraedru format din vîrfuri mai depărtate de centru pe normalele feţelor căruia se situează celelalte 4 vîrfuri mai aproape de centru. O astfel de figură este numită de mineralogi tetrakis-tetraedru. Cubul poate fi privit ca un

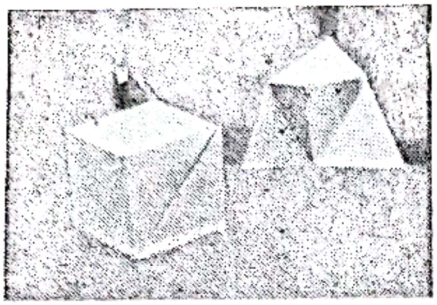


Fig. 82. — Relaţia dintre cub şi tetraedrul tetrapiramidat în care distanţele vîrfurilor la centru variază alternativ, vîrfurile depărtate descriind un tetraedru mai mare.

a—Cub: simetrie O_h; *b*—Tetraedru tetrapiramidat: simetrie T_d.

caz particular de tetrakis-tetraedru, de tetraedru tetrapiramidat dacă muchiile laterale ale piramidelor în număr de $3 \cdot 4 = 12$ şi cele 6 comune cu tetraedrul sînt în raport de $1 : \sqrt{2}$.

Aceste consideraţii sterice au fost făcute pentru a se interpreta structura spaţială a unor compuşi tetrameri în care cîte 4 + 4 atomi realizează astfel de geometrii.

Dar în compuşi de acest tip interacţiunile dintre atomi nu se realizează pe axele ternare ale cubului, nu se formează complecşi octacoordinaţi, cum era de aşteptat [1411, 2089, 2307, 2328], ci legăturile chimice se stabilesc de-a lungul muchiilor cubului sau (şi) ale tetraedrului. Subliniem că sensul de cub sau tetraedru este considerat cel topologic deoarece adesea simetria în realitate este mai joasă din cauza unor mici deformări de la simetria proprie acestor forme.

O simetrie de coordinare de acest tip revine unor halogenuri de amoniu şi de fosfoniu care cristalizează în reţele cubice cu interior centrat. De pildă în PH_4I ([2729] atomul de iod este coordinat de 4H la 2,87 Å şi de alţi 4H la 3,37Å. Astfel de exemple de coordinare sînt mai degrabă excepţii de la regula că legăturile chimice se stabilesc, nu de-a lungul axelor C_3, ci după muchii, realizîndu-se structuri de tip *cuşcă* sau *colivie* întrucît reţeaua octaatomică lasă un gol neocupat în centrul poliedrului unde şi-ar avea poziţia generatorul de complex.

Cuşti de simetrie cubică perfectă cum se realizează într-o reţea de tip NaCl pentru 1/8 din celula elementară (vezi tabelul 11 şi fig. 77) pentru tetramerii în unele substanţe, ea nu se realizează în general. Forma curentă este tetraedrul tetrapiramidat ce se abate puţin de la geometria cubică. Numeroase structuri au fost determinate a fi de acest tip.

Compuşi ai metalelor alcaline în care atomii alcalini se situează în vîrfurile mai apropiate, sînt:

$(H_3C-Li)_4$ [3146]; $(H_3C-CH_2-Li)_4$ [787, 3008]; $[(CH_3)_3CLi]_4$ [3140]; $[(CH_3)_2CH-OLi]_4$ şi $[(CH_3)_3C-OM]_4$: M = Li, Na [1245]; $[(CH_3)_3C-OK]_4$ [1245, 3144, 3145]; $[(CH_3)_3C-OM]_4$: M = Rb, Cs [3144, 3145].

Scanned with OKEN Scanner

Unele elemente din grupele II A și III A formează de asemenea tetrameri (vezi fig. 83):

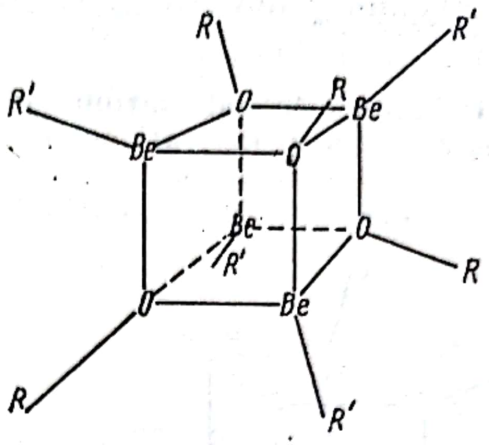
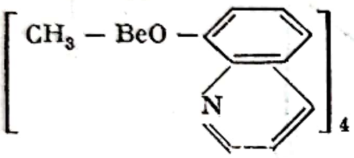


Fig. 83. — Schema structurii tetramerilor de tip $[R'-BeO-R]_4$.

$[R-MOR']_4$: M = Be; R = $-CH_3$; R' = $-Si(CH_3)_3$, $-C_6H_5$, $C_6H_5CH_2-$ [2084], $-CH_2CH_2OCH_3$, $-N=C(CH_3)_2$ [644];
M = Be; R = $-C_2H_5$; R' = $-CH_2CH_2OCH_3$ [644]



[644]

$[R-MSR']_4$: M = Be; R = $-CH_2CH_3$; R' = $-C_2H_5$, $-CH(CH_3)_2$, $-C(CH_3)_3$ [644];
M = Be; R = $-CH_3$; R' = $-C(CH_3)_3$ [644];
M = Mg; R = $-CH_3$; R' = $-CH_2CH_2N(CH_3)_2$ [646];
M = Mg; R = $-CH_2-CH_3$; R' = $-C(CH_3)_3$ [646]

Derivatul fenilic $[C_6H_5-AlN-C_6H_5]_4$ [1960] este aparent izomorf cu octafenilciclo-octatetraena $(C_6H_5)_8C_8$. O interesantă cușcă tetraedrică se realizează în α-$Ba_2[Al_4(OH)_{16}]$ [1101], formată din 4 octaedri de hidroxo-aluminiu, cu formula de coordinație $[Al^{[6]}(OH)^{[1]}_3(OH)^{[3]}]^{4\ominus}_4$.

Trimetil-indiul este de asemenea tetramer, un carbon metilic fiind implicat în cușca octaatomică: $[(CH_3)_3In]_4$ [65] (fig. 84).

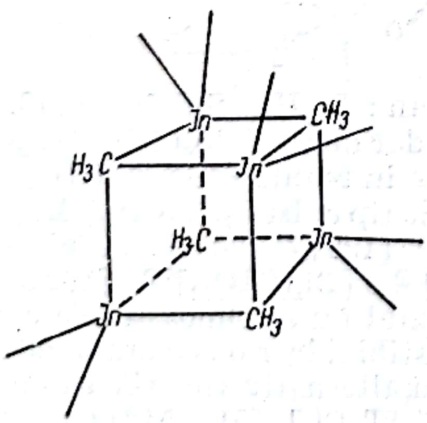


Fig. 84. — Schema structurii tetramerului $[In(CH_3)_3]_4$.

Alcoxizii de taliu sînt de asemenea tetrameri:

$[H_3C-OTl]_4$ [705]; $[H_3C-CH_2-OTl]_4$ [1925, 3158];
$[H_3C-CH_2-CH_2-OTl]_4$ [1925]; $[C_6H_5-CH_2-OTl]_4$ [2774].

O sistematizare a compușilor oligomeri de acest tip se găsește în [2902]:

$(CH_3)_2M^{III}R]_n$: M^{III} = Al, Ga, In, Tl; R = H_2N-, $(CH_3)_2N-$, $(CH_3)_2P-$, CH_3-O-, CH_3-S-, CH_3-Se-.

Cubanul este hidrocarbura de bază a cuștii cubice (fig. 85), care cunoaște numeroși derivați, omologi superiori. Octafenil-ciclooctatetraena

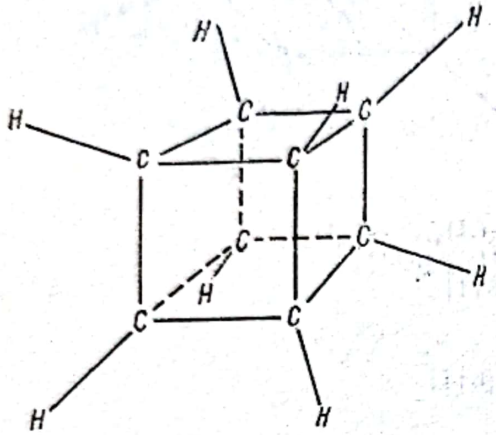


Fig. 85. — Cubanul — structură de bază pentru mulți compuși de tip cușcă. [551, 552, 873].

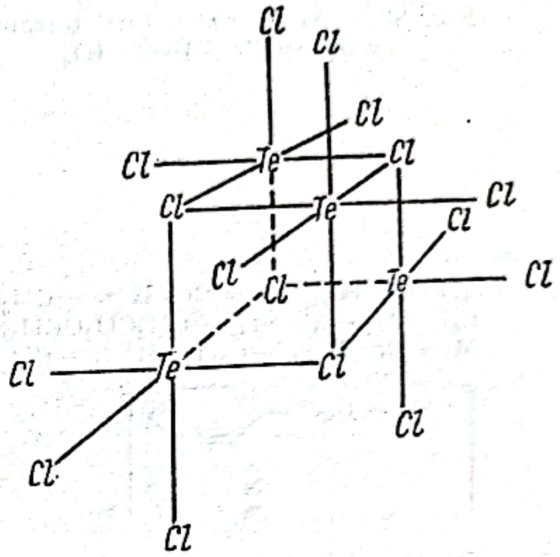
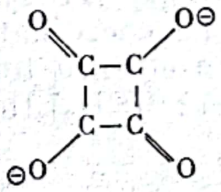


Fig. 86. — Cușca cubică a tetramerului $[TeCl_4]_4$ [511, 512].

este posibil a fi de tip cuban $(C_6H_5)_8C_8$ [1960] sau izomeră cu cea de tip cuban. S-a semnalat existența unui anion tetraoxotetracarbonic probabil cu structură de tip cușcă:

$[C_4O_4]^{2\ominus}$  [711]

Fenil-stanil-fosfina este de tip cuban: $[C_6H_5-SnP]_4$ [2677].

Cu oxigenul staniul formează cușcă dar de tip $[Mo_6Cl_8]^{4\oplus}$ (v. p. 143); de pildă oxidul hidratat: $3SnO \cdot H_2O$ este în realitate $Sn_6O_4(OH)_4$ [1384].

Plumbul formează cationi „bazici" de tip cuban și de tip $[Mo_6Cl_8]^{4\oplus}$: $[Pb(OH)]_4^{4\oplus}$ [1924, 1925]; $[Pb_6(OH)_8]^{4\oplus}$ [1924], dar de la bismut cunoaștem numai cușca de tip $[Ta_6Cl_{12}]^{2\oplus}$, $[Bi_6(OH)_{12}]^{6\oplus}$ [1922, 1923] deoarece cationul $[Bi_4O_4]^{4\oplus}$ [929] structural nu se cunoaște. Se cunoaște în schimb un carbonil de cobalt legat cu stibiul într-o structură cubanică: $[SbCo(CO)_3]_4$ [740] în care Sb și Co ocupă alternativ vîrfurile cubului.

Tetraclorura de telur este tetrameră $[TeCl_4]_4$ [511, 512] cu structură de tip cuban (fig. 86).

În subgrupele *B* ale sistemului periodic această structură de tip cușcă este frecventă. Molibdenul cunoaște unii tetrameri, probabil de tip cuban

într-o sare de cesiu şi derivaţi ai compuşilor arilazomolibdenici : $Cs_4[Mo(CO)_3(OH)]_4$ [1704] şi $[R-C_6H_4N{\equiv}NMo(CO)_2(OH)]_4$: R = *o*-ClC_6H_4—, *p*-$Cl-C_6H_4$—, *o*-$Br-C_6H_4$—, *p*-BrC_6H_4—, *o*-$H_3C-OC_6H_4$— [1704]. Manganul formează tetramerul $[(OC)_3MnS-R]_4$ [1498] (fig. 87), simetria dodecaedrică însă nu este exclusă la acest compus.

Compuşi cu structură similară formează şi reniul : $[CH_3-SRe(CO)_3]_4$ [1963] şi $[HRe(CO)_3]_4$ [2596].

Difluorura de tricarbonil-ruteniu $[F_2Ru(CO)_3]_4$ [2284] nu are însă cunoscută structura moleculară, existînd numai date cristalografice.

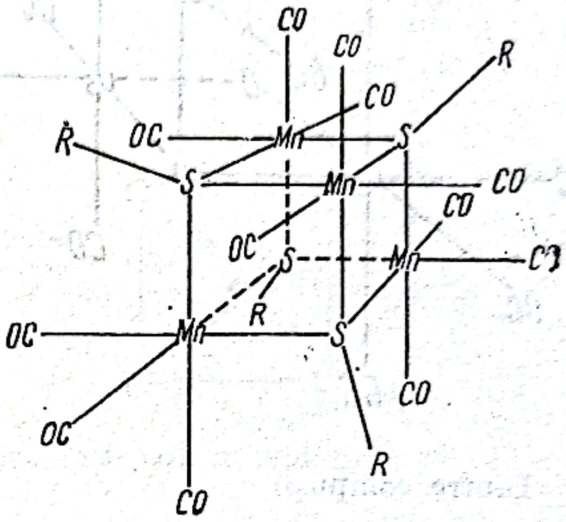


Fig. 87. — Mercaptida tricarbonil-manganului tetramer $[R-SMn(CO)_3]_4$.

Ciclopentadienil-fierul-monocarbonil este cu structură de tetraedru tetrapiramidat (compusul în care CO este înlocuit cu S este considerat similar [740]) (fig. 88)

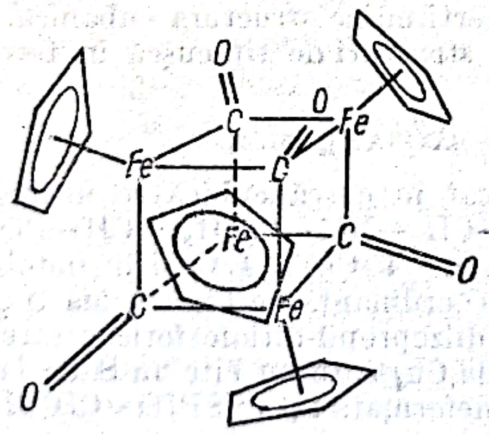


Fig. 88. — Schema de alcătuire a ciclopentadienil-carbonil-fierului în stare tetrameră. [740, 1592]

la fel şi oxo-osmiu-tricarbonilul (fig. 89) [427].

Platinul formează numeroşi compuşi organici tetrameri [643, 1176]. Clorura $[(CH_3)_3PtCl]_4$ [2572, 3027, 3161] şi hidroxidul de trimetil-platin $[(CH_3)_3Pt(OH)]_4$ [2572] ca şi tetrametil-platinul $[(CH_3)_3PtCH_3]_4$ [1757, 2572] au structuri cubice.

Tetrametil-platinul este contestat ca substanţă, întrucît date recente atestă că în realitate este $[(CH_3)_3Pt(OH)]_4$ [1347].

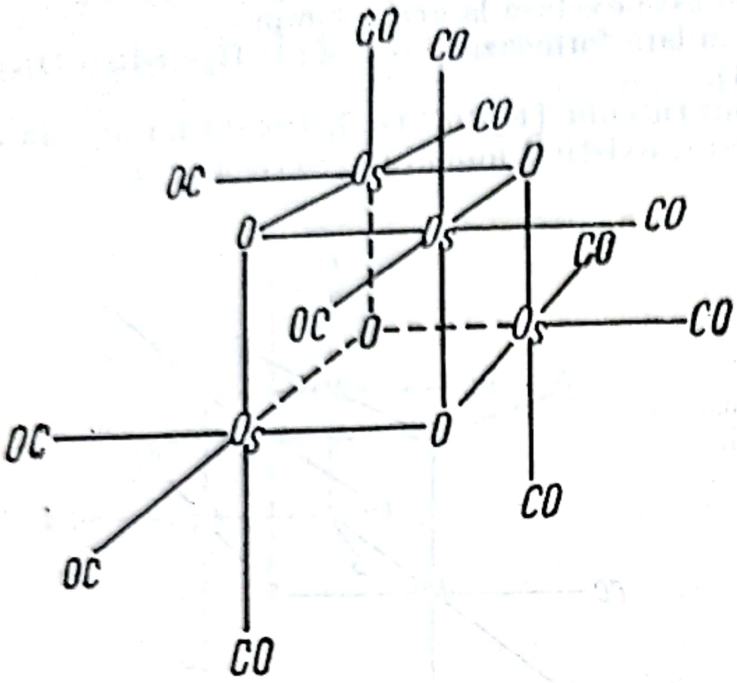
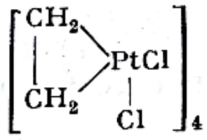


Fig. 89. — Cuşca tetramerului oxo-tricarbonil-osmiului.

Dintre compuşii

$[(CH_3-CH_2)_3PtCl]_4$ [3027],  [318]

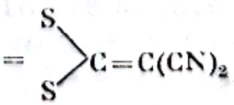
numai celui dintîi i se cunoaşte cu certitudine structura cubanică.

Cuprul şi argintul se găsesc în structuri de tip cuşcă în tetramerii compuşilor

$[(CH_3-CH_2-)_3As \rightarrow CuI]_4$, $[(H_3C-CH_2-)_3As \rightarrow AgI]_4$ [3154].

Cuprul legat chelatic şi implicat în cuşcă cubică se întîlneşte în tetramerul $(CuL)_4$: $H_2L=HO-CH_2-CH_2-NH-C(CH_3)=CH-CO-CH_3$ [289]; cuşca cubică fiind formată de 4 Cu şi 4 O şi ligandul funcţionînd tridentat asigură cuprului o coordinanţă de bipiramidă trigonală. Cuprul(I) formează cu acidul O,O′-diizopropil-ditiofosforic o sare tetrameră, în formă de cuşcă tetraedrică de Cu_4 care cu cîte un S de la patru anioni realizează o structură de cuban deformată: $\{CuSSP[O-CH(CH_3)_2]_2\}_4$ [1735].

Se cunoaşte un complex de cupru în care 8 atomi de cupru formează cuşca cubică, ligandul coordinat la cupru fiind cu atomii donori pe feţele cubului:

$[C_6H_5-N(CH_3)_3]_4[Cr^{I}_{8}L_6]$: L =  [536]

Zincul şi cadmiul formează de asemenea cuşti cubice cu alternanţă tetraedrică în compuşi ca :

$[CH_3-ZnO-CH_3]_4$ [647, 648, 2744]
$[H_3C-CH_2-ZnO-C(CH_3)_3]_4$ [1946]
$[H_3C-ZnN-P(CH_3)_3]_4$ [2650]
$[R-CdOR']_4$: R = $-CH_3$, R' = $-CH_3$, $-C_2H_5$, $-CH(CH_3)_2$, $-C(CH_3)_3$.$-C_6H_5$ [647]
$[H_3C-CdS-C(CH_3)_3]_4$ [647]
$[H_3C-CdN-P(CH_3)_3]_4$ [2650]

Un alt tip de cuşcă cubică, combinată cu o cuşcă octaedrică metalică înscrisă în ea este proprie unor halogenuri ale metalelor din grupele V B şi VI B. O lucrare de sinteză (cu 101 referinţe) [1417] se ocupă de asemenea structuri. Schematic o asemenea cuşcă este construită ca în figura 90.

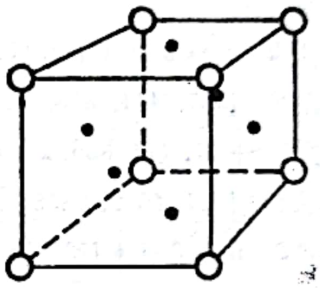


Fig. 90. — Cuşca alcătuită din unitatea M_6X_8 (● — atom metalic; ○ — atom de halogen).

Compuşi alcătuiţi din asemenea cuşti conţin ioni ca

$[Nb_6I_8]^{3\oplus}$ [2791]

[226], [1117], [1755] } { $[Mo_6Cl_8]^{4\oplus}$ [441, 442, 443, 444, 962, 1082, 1371, 2622, 2747, 2748, 3054]
$[Mo_6Br_8]^{4\oplus}$ [441, 443, 1210, 2200, 2622, 2749]
$[Mo_6I_8]^{4\oplus}$ [2622, 2749]

$[W_6Cl_8]^{4\oplus}$ [2508, 2509, 2622]

$[W_6Br_8]^{4\oplus}$ [1710, 2509, 2622, 2623, 2626]

$[W_6I_8]^{4\oplus}$ [2622]

$[Ce_6O_4(OH)_4]^{12\oplus}$ [1082, 1828]

$[U_6O_4(OH)_4]^{12\oplus}$ [1082, 1826, 1828]

Structurile de tip cuşcă halogeno-molibdenice şi halogeno-wolframice se pot supune unor reacţii de înlocuire a halogenurilor din cuşcă cu alţi parteneri : halogeni [226, 1357, 2622], grupe hidroxil [226], alcoxil [2144], sau aroxil [2145]. Astfel, s-au izolat :

$Na_2[Mo_6X_8](OR)_6$: R = CH_3, CH_3-CH_3 şi X = Cl; R = CH_3 şi X = Br [2144]
$Na_2[Mo_6(OCH_3)_8](OCH_3)_6$ [2144]
$Na_2[Mo_6Cl_8](O-C_6H_5)_6$; $Na_2[Mo_6(OCH_3)_8](O-C_6H_5)_6$ [2145]
$Na_2[Mo_6(OCH_3)_4(O-C_6H_5)_4](O-C_6H_5)_6$ [2145]

O cuşcă înrudită cu acestea este cea formată din 6 atomi metalici dispuşi octaedric într-un cub ale cărui muchii conţin la mijloc atomii de halogen (fig. 91).

Coordinarea fiecărui atom metalic cu 4 vecini de același fel și cu alți 4 atomi de halogen duce la o simetrie cubică, sau mai bine zis, la aceea

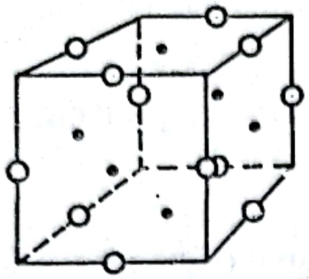


Fig. 91. — Cușca alcătuită din unitatea M_6X_{12} (● — atom metalic, ○ — atom de halogen).

a unui trunchi de piramidă tetragonală. Asemenea cușcă se realizează din atomi ca :

$[Nb_6Cl_{12}]^{2\oplus}$ [437, 438, 444, 835, 962, 1082, 1851, 2257, 2495, 2854, 3056]

$[Nb_6Cl_{12}]^{n\oplus}$ n = 3 și 4 [1851]; $[Nb_6Cl_{12}]^{4\oplus}$ [1630, 2855, 2856]

$[Nb_6Br_{12}]^{2\oplus}$ [437, 444, 835, 2257, 3056]; $[Nb_6Br_{12}]^{4\oplus}$ și $[Nb_6Cl_6Br_6]^{4\oplus}$ [2856]

$[Ta_6Cl_{12}]^{2\oplus}$ [437, 444, 835, 2495, 3056]; $[Ta_6Cl_{12}]^{4\oplus}$ [1463, 2853]

$[Ta_6Br_{12}]^{2\oplus}$ [444, 1082, 2855]

$[Ta_6Br_{12}]^{n\oplus}$ n = 3 și 4 [2885]; $[Ta_6Br_{12}]^{4\oplus}$ [2853]

$[Ta_6I_{12}]^{2\oplus}$ [225]

Pd_6Cl_{12} [2625]

Pt_6Cl_{12} [436, 2625]

În cuștile octaedrice formate de Nb și Ta s-au putut realiza interesante modificări fie ale gradului de oxidare (2+, 3+, 4+) [1399] fie la înlocuirea unor halogeni cu alții din cei 12, dispuși cubooctaedric în cușcă [2622, 2853], fie chiar la nivelul cuștii metalice obținîndu-se o cușcă „mixtă" $[(Nb,Ta)_6Cl_{12}]Cl_2$ [1515].

Unele combinații de acest tip s-au dovedit a fi identice cu cele obținute de K. Lindner și H. Feit în anul 1924, formulele empirice date de aceștia fiind pe jumătate din cele corespunzătoare cuștilor :

$pyH_3Ta_3Cl_9 \equiv [pyH]_2[Ta_6Cl_{12}]Cl_6$ și $pyH_3Ta_3Cl_6Br_3 \equiv [pyH]_2[Ta_6Cl_{12}Br_6]$ [2852].

În cationii de dihidroxo-zirconiu și dihidroxo-hafniu, grupele OH de punte în tetrameri ocupă vîrfurile unui cub deformat :

$[Zr(OH)_2]_4^{8\oplus}$ [633, 1082, 1860, 2116, 2117, 2409, 2410]

$[Hf(OH)_2]_4^{8\oplus}$ [2116, 2117, 2409, 2410]

deformarea fiind *antiprismatică* (v. mai departe).

Este posibil ca și cationul $Th_4O_4^{8\oplus}$ [2620] să fie un hidroxocation, tetramer $[Th(OH)_2]_4^{8\oplus}$.

Scanned with OKEN Scanner

2.3. OCTACOORDINANŢA ANTIPRISMATICĂ

Poliedrii care descriu coordinanţa 8 se pot considera cu toţii că iau naştere prin deformarea cubului. Cu alte cuvinte, poliedrul de referinţă primar sau iniţial poate fi considerat cubul.

Descrierea deformărilor este uşor de urmărit dacă ne imaginăm un cub concretizat prin 12 muchii de sîrmă articulate la vîrfurile cubului. Lungimea acestora de regulă nu se schimbă, ci diagonalele — cîte una de fiecare faţă — se pot scurta la lungimea muchiilor respective, rezultînd cîte două triunghiuri echilaterale de fiecare faţă pătratică a cubului, ceea ce se poate uşor înţelege pe baza modelelor de sfere incompresibile (vezi p. 122). Dacă toate feţele pătratice se dedublează, rezultă poliedrii dodecaedrici. Tetraedrul tetrapiramidat este un exemplu (p. 137). Suma muchiilor este de 18 (12 ale cubului +6 ale cîte unei diagonale de pe feţe).

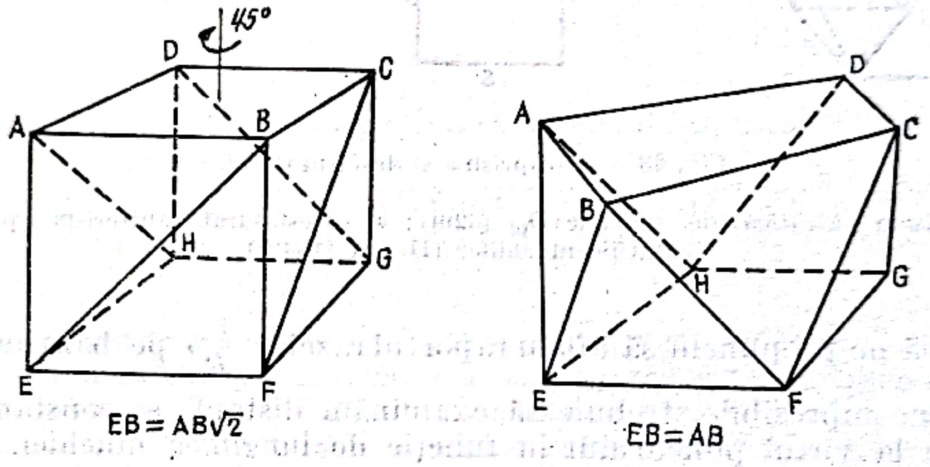


Fig. 92. — Distorsionarea antiprismatică a cubului.

Se pot ivi deformări ale cubului în care nu toate feţele pătratice trebuie să devină triunghiulare. Aşa se formează antiprisma pătratică, care rezultă dacă două feţe opuse ale cubului se răsucesc reciproc cu 45°. În acest caz numai feţele laterale ale cubului se transformă în triunghiuri şi anume din 4 pătrate se formează 8 triunghiuri echilaterale, după cum se vede în figura 92.

Aşadar, antiprisma pătratică are două feţe pătratice opuse şi 8 feţe triunghiulare conturate de 16 muchii. Muchiile se diferenţiază între ele după poligoanele cărora le aparţin şi anume 8 muchii comune cîte unui pătrat şi unui triunghi şi alte 8 muchii comune la două triunghiuri. După notaţia lui J. L. Hoard [1342] să le numim muchii l pe cele laterale, comune triunghiurilor, şi s pe celelalte [1342]. Desfăşurata acestui poliedru este arătată în figura 93.

Întrucît acest poliedru este foarte important pentru structurile octacoordinate — atît pentru mulţimea de compuşi ce conţin atomi coordinaţi cu această simetrie, cît şi pentru că de multe ori este poliedru de referinţă pentru structuri mai deformate — vom analiza ceva mai de aproape elementele sale de simetrie şi pe cele geometrice ale lui.

Scanned with OKEN Scanner

Centrul de greutate (dar nu şi de simetrie) al acestui poliedru se găseşte la intersecţia dintre unica axă $\bar{8}$ care trece prin centrul feţelor pătratice şi cele 4 axe binare ce trec prin mijlocul a cîte două muchii opuse l. Printre axele binare se plasează 4 planuri verticale de oglindire.

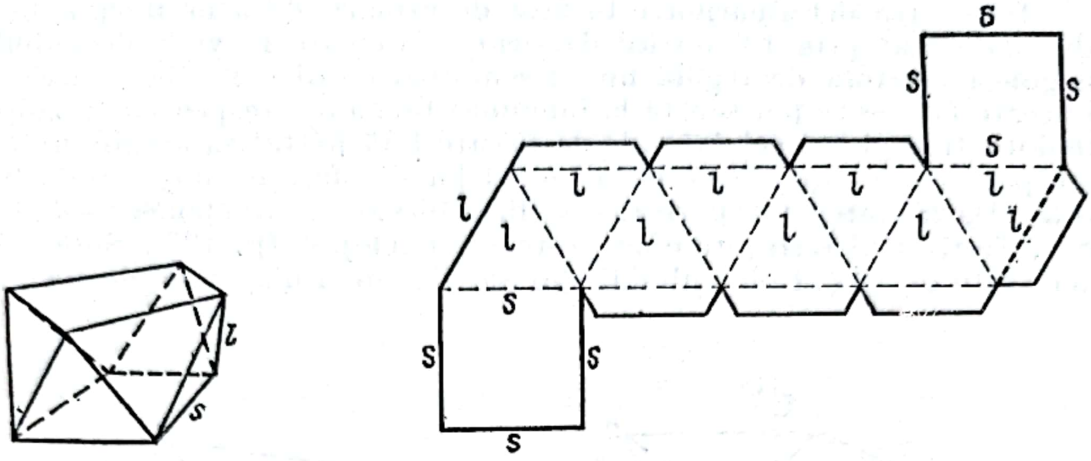


Fig. 93. — Antiprisma şi desfăşurata ei.

a — Antiprisma pătratică de simetrie D_{4d} ($\bar{8}2m$); *b* — Desfăşurata antiprismei pătratice şi notaţiile muchiilor (Hoard [1342]).

Dacă ne propunem să aflăm raportul razelor $\frac{r}{R}$, pe baza modelului sferelor incompresibile, trebuie să examinăm distanţa — constantă — de la centru la vîrful poliedrului în funcţie de lungimea muchiei. Aceasta pentru simplificare să o luăm egală cu unitatea, deci

$$l = s = 1.$$

Din figura 94 citim următoarele relaţii :

$$\overline{AO'} = \overline{CO''} = \frac{\sqrt{2}}{2}\, s = \frac{\sqrt{2}}{2},$$

$$\overline{BO''} = \frac{s}{2} = \frac{1}{2},$$

$$\overline{CB} = \overline{CO''} - \overline{BO''} = \frac{\sqrt{2}}{2} - \frac{1}{2},$$

$$\overline{AB} = \sqrt{l^2 - \frac{s^2}{4}} = \frac{\sqrt{3}}{2} \text{ (din triunghiul echilateral } AED).$$

Înălțimea antiprismei i, se calculează din datele de mai sus.

$$i = \overline{AC} = \overline{O'O''} = \sqrt{\overline{AB}^2 - \overline{CB}^2} = \sqrt{\frac{3}{4} - \left(\frac{\sqrt{2}}{2} - \frac{1}{2}\right)^2} = \sqrt{\frac{\sqrt{2}}{2}}.$$

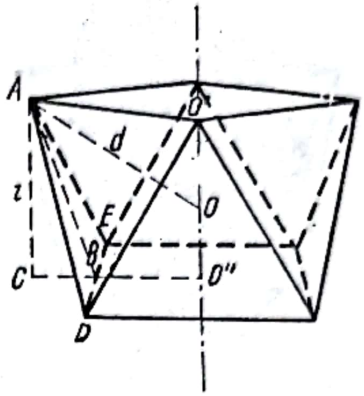


Fig. 94. — Relații geometrice în antiprismă. Calculul distanței $d = AO$.

Distanța, d, de la centrul poliedrului, O, la vîrful lui, este

$$d = \overline{AO} = \sqrt{\overline{AO'}^2 + \overline{O'O}^2} = \sqrt{\left(\frac{\sqrt{2}}{2}\right)^2 + \left(\frac{i}{2}\right)^2} = \sqrt{\frac{4 + \sqrt{2}}{8}} = 0{,}823.$$

Antiprisma este inscriptibilă într-o sferă mare de rază d, iar sferele care se coordinează în jurul uneia centrale, ca toate să fie tangente între ele, trebuie să aibă $R = 0{,}5$ $s = 0{,}5$, iar sfera centrală coordinată, în acest caz să dispună de raza $r = d - R$. Raportul razelor este deci :

$$\frac{r}{R} = \frac{d - R}{R} = \frac{0{,}823 - 0{,}5}{0{,}5} = 0{,}646.$$

Acest raport este, desigur, o cerință teoretică, dedusă din considerente geometrice simple. În practică însă se constată abateri, adesea apreciabile, de la această cerință a modelului de sfere incompresibile.

Antiprisma ca poliedru de referință a intrat de curînd în tratatele curente [701, 3161] și s-au prevăzut izomerii la această simetrie de coordinare [1411, 1895]. Faptul că separarea în izomeri nu reușește practic, impune o explicație care a fost găsită în *nerigiditatea* sistemului de coordinare antiprismatic care duce la o rapidă racemizare intramoleculară [416, 1794, 1795, 2108, 2251, 2254].

Coordinarea antiprismatică a fost interpretată prin teoria electrostatică simplă [2201] sau a cîmpului cristalin [1111] al liganzilor [2451]. Hibridizarea d^4sp^3 [2430] este admisă pentru această simetrie, orbitalul d_{z^2} rămînînd pur, cel mai stabil, întrucît lobii săi se dispun în antiprismă la distanța maximă de liganzi (vezi fig. 95).

Adesea antiprisma este poliedrul de referință în coordinări mai puțin simetrice [2290, 2360] deși dodecaedrul se înrudește mai de aproape cu poliedrii de coordinație deformați. Astfel, se descriu drept goluri anti-

prismatice în reţele de tip granat [2360] acele goluri cărora curent li se atribuie simetrie dodecaedrică.

Poliedrul antiprismatic de coordinare se poate găsi în reţele izolat sau asociat, cu muchii comune şi uneori chiar cu feţe alipite. Dacă anti-

Fig. 95. — Poziţia orbitalului d_{z^2} în antiprismă.

prismele nu sînt legate între ele, vorbim de complecşi mononucleari sau monomeri. Antiprismele se alipesc prin funcţionarea unora dintre liganzi, ca punţi de legătură.

2.3.1. COMPLECŞI ANTIPRISMATICI IZOLAŢI

Complecşi antiprismatici izolaţi cu liganzi monodentaţi s-au găsit în numeroase combinaţii. Astfel în octahidratul hidroxidului de bariu numai apa se află coordinată — antiprismatic uşor deformat — la bariu, ionii de hidroxil fiind implicaţi în reţea prin legături de hidrogen $[Ba(OH_2)_8](OH)_2$ [1882, 1883].

Aceeaşi simetrie antiprismatică o au octaacvocomplecşii peroxizilor de tipul: $[M(OH_2)_8]O_2$: M = Ca, Sr, Ba [3254].

Octacoordinanţa antiprismatică în acvocloro-complecşi s-a determinat în unele cloruri din seriile *f* ale elementelor: $[Eu(OH_2)_6Cl_2]Cl$ [262, 1794] şi $[M(OH_2)_6Cl_2]Cl$: M = Nd—Lu [1447]; M = Nd, Sm, Pu [1794]. Clorul necoordinat la metal este implicat în legături de hidrogen în reţea.

Simetrie antiprismatică distorsionată se consideră probabilă în complecşii:

$\left[Ln(O\leftarrow N\langle\bigcirc\rangle-CH_3)_n(H_2O)_{8-n}\right](ClO_4)_3 \cdot xH_2O$: n = 6—8, x = 1 sau 2 şi Ln = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er [1269]

$[Ln(O\leftarrow Se(CH_3)_2)_8](ClO_4)_3$: Ln = Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb [2229]

Complecşii percloraţilor de lantanide cu dimetilformamidă, dimetil-sulfoxid, 1,10-fenantrolină, sau ai azotaţilor de lantanide cu dimetil-sulfoxid sînt antiprismatici la lantanidele uşoare [2842].

Probabil sînt antiprismatici şi complecşii de toriu:

$ThX_4[O\leftarrow S(-C_6H_5)_2]_4$: X = Cl, Br, NCS şi

$\{ThI_2[O\leftarrow S(-C_6H_5)_2]\}_6I_2$ [2618]

Unii octafluoro-complecşi au metalul coordinat antiprismatic, cum sînt:

$Cu_2[ZrF_8] \cdot 12H_2O$ [978]
$Na_3[TaF_8]$ [1330, 1338]
$K_2[ReF_8]$ [1431, 1650, 1651]
$Cs_2[TeF_8]$ [2106]
$[NO][ReF_8]$ şi $[NO_2][ReF_8]$ [2721]
$[NO]_2[XeF_8]$ [2318]
$R_4[UF_8]$; R = NH_4 [2559], R = Tl(I) [143]
$(NH_4)_4[AnF_8]$; An = Pa, Am, Np, Pu [2559]

Octaciano-complecşii de molibden şi de wolfram au format obiectul a numeroase studii în ce priveşte simetria de coordinare. Deşi în solid structura dodecaedrică este stabilită cu precizie, în soluţie se pare că aranjamentul antiprismatic le este propriu complecşilor de acest tip. Multe articole conţin concluzia că, simetria de coordinare în soluţie este antiprismatică pentru octacianomolibdaţi şi unii complecşi micşti ai acestora [286, 371, 402, 1052, 1111, 1133, 1279, 1288, 1334, 1456, 1457, 1458, 1459, 1637, 1638, 2252, 2253]. Complecşii wolframului se comportă similar [1052, 1279, 1288, 1638, 2252, 2253].

Ca antiprismatici se descriu acizii cristalizaţi octacianomolibdenic(IV) şi wolframic(IV) $H_4M(CN)_8 \cdot 6H_2O$: M = Mo, W [220], ca şi sărurile de sodiu ale acizilor analogi la gradul de oxidare 5+, $Na_3M(CN)_8 \cdot 4H_2O$: M = Mo, W [363].

Nu este însă exclusă posibilitatea trecerii unor asemenea octacianocomplecşi în soluţie la coordinanţa *antiprismatică+2*, prin coordinarea a doi liganzi pe normalele feţelor pătratice ale antiprismei. O astfel de coordinare se pare că există în cazul unor liganzi cu azot [600, 1460]. Un alt argument ar fi acela că sărurile izolate conţin cîte doi moli de apă sau mai mulţi. Aceştia în soluţie fiind coordinaţi la ionul central sînt antrenaţi în reţea dar la constituirea acesteia se desprind odată cu distorsionarea antiprismei în dodecaedru.

Complecşi antiprismatici monomeri cu liganzi chelatici se formează cu mare uşurinţă dacă liganzii sînt β-dicetone şi generatorii de complecşi, elemente din subgrupele III B şi IV B. O trecere în revistă (cu 37 de referinţe) este subiectul unei lucrări [872].

Elementele trivalente în tris-chelaţi îşi completează coordinanţa la 8 cu doi moli de apă situaţi în poziţie vicinală, ca în compuşii:

$(H_2O)_2M[acac]_3$: M = Y [2804], Nd [118]
$[(H_2O)_2M(acac)_3] \cdot H_2O$: M = Y [735, 2612], La [2338], Eu [1421], Ho [117]
$(H_2O)_2Eu[Ttfac]_3$ [3220]

Se pare că în complexul europiului cu tenoiltrifluoracetona cele două molecule de apă se află pe diagonala unei feţe pătratice a antiprismei.

Dacă apa se înlocuieşte cu 1,10-fenantrolină europiul îşi păstrează simetria antiprismatică a tris-acetilacetonatului: [ophen]Eu[acac]$_3$ [3126].

Se cunosc şi tetrakis-chelaţi anionici ai elementelor trivalente în care simetria de coordinare este antiprismatică:

$[Ln(bac)_4]R$: Ln = Eu, R = $(H_3C-CH_2)_2NH_2$ sau pip · H [114]; Gd, R = pipH [514, 515]
$[Eu(tfacac)_4]NH_4$ [2778]

Elementele tetravalente formează tetrakis-chelaţi ca şi complecşi interni, antiprismatici, cu acetilacetona :

$M(acac)_4$: M = Zr, Hf [672, 2788], Ce [1174, 1944, 3002], Th [672, 1173, 1174, 2788], U [1174, 1944, 3002], Np [3004], Pu [672, 2788], Nb [772]
$Ce(dbm)_4$ [2734]

În aceşti chelaţi inelele chelatice includ muchiile *s* ale antiprismei şi nu pe cele *l*. Cîte două muchii *s* opuse corespund chelatizării după schema din figura 96.

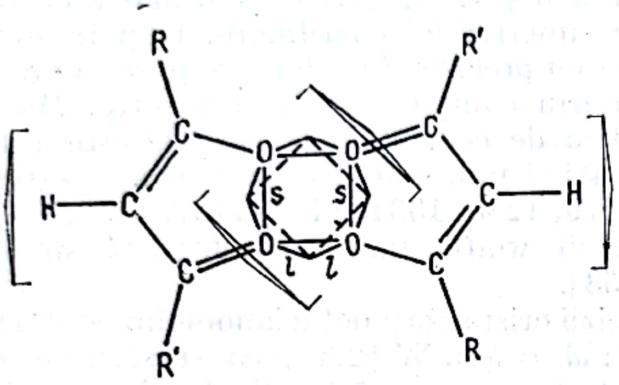
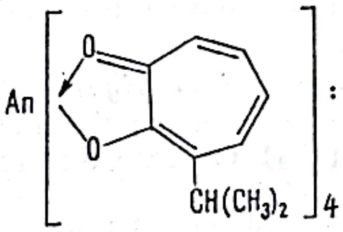


Fig. 96. — Cele două feţe pătratice ale antiprismei văzute după axa $\bar{8}$. În planul inferior inelele chelatice sînt schematizate. Atomii inelelor sînt coplanari cu pătratele antiprismei de coordinare.

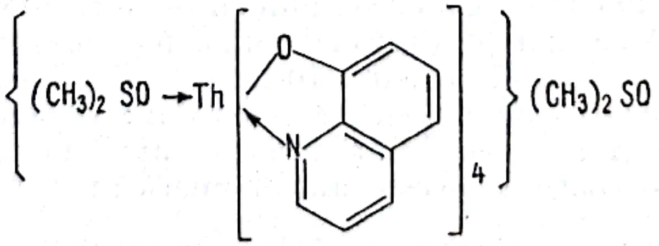
Inele chelatice cu 4 atomi s-au găsit într-un nitrito-complex de mercur(II) $K_3[Hg(O_2N)_4]NO_3$ [1247] iar cu 5 atomi în chelaţi ai acidului oxalic cu unele lantanide, şi în chelaţi ai α-izopropil-tropolonei cu unele actinide :

$Ln(C_2O_4)(HC_2O_4) \cdot 3H_2O$: Ln = Er, Dy, Yb, Y [2878]



: An = Th, U [3222]

Aceştia din urmă în dimetil-sulfoxid au o geometrie antiprismatică. Este probabil că N.C. depăşeşte valoarea 8 aşa cum s-a constatat şi în cazul complexului de toriu cu 8-hidroxichinolină care conţine pe o faţă a antiprismei de coordinare şi un mol din solvent



sau $\{(CH_3)_2SO \rightarrow Th[oxinat]_4\}(CH_3)_2SO$ [2795]

Compusul coordinativ de tip sandwich ce-l formează ftalocianina cu staniul, Sn(ftalocianină)$_2$ [211, 949], realizează, probabil, prin atomii de azot coordinaţi la Sn, o geometrie de antiprismă pătratică.

Poliedrul de coordinare din acetatul de ceriu parţial hidratat este descris ca o antiprismă uşor deformată $(CH_3—COO)_3Ce \cdot 0{,}7H_2O$ [2594], dat acest compus nu poate fi monomer.

Coordinarea antiprismatică în complecşi oligonucleari. Sărurile bazice de „zirconil" şi de „hafnil" s-au dovedit a nu fi oxo-săruri [630, 1262] aşa

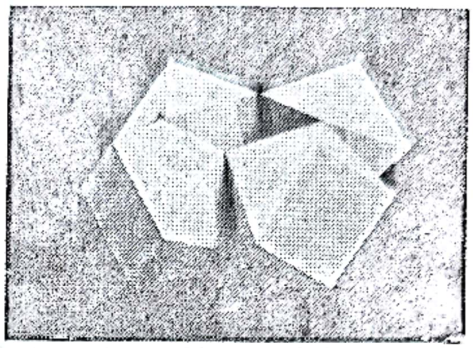
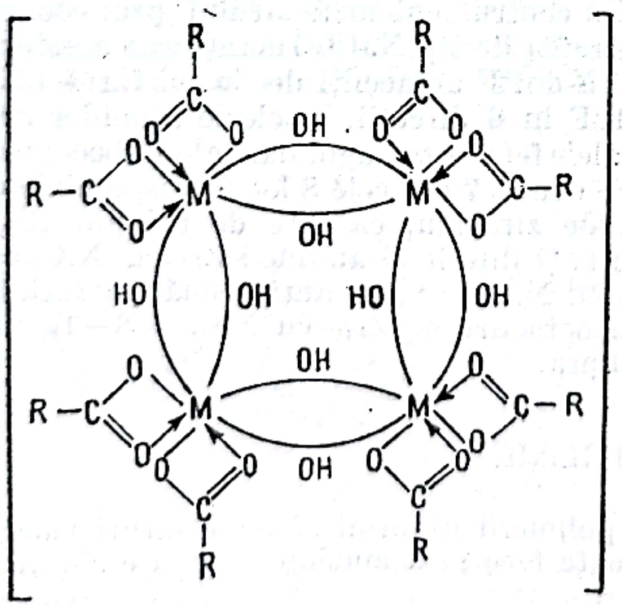


Fig. 97. — Inelul celor 4 antiprisme ce alcătuiesc tetramerul $[(H_2O)_4Zr(OH)_2]_4^{8\oplus}$ din „$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$". Vîrfurile comune se ocupă de grupele OH iar cele libere de H_2O.

cum au fost formulate de obicei, ci tetrameri ciclici cu aranjament antiprismatic a dihidroxo-cationilor respectivi; 4 antiprisme se leagă prin cîte 2 muchii *s* opuse, punţile realizîndu-se prin grupele OH care lasă între ele un gol cubic iar vîrfurile antiprismelor ce nu sînt comune se ocupă de molecule de apă conform figurii 97.

Formulările corecte ale compuşilor $MOX_2 \cdot 8H_2O$: M = Zr, Hf şi X = Cl, Br trebuie scrise, de pildă $[(H_2O)_4Zr(OH)_2]_4Cl_8 \cdot 12H_2O$ [140, 633, 904, 1082, 2116, 2117].

Antiprismele în tetrameri sînt deformate [1860]. Aceşti tetrameri par a exista şi în alţi compuşi bazici de zirconiu şi hafniu [2409, 2410, 3292, 3293]. De pildă, s-au sintetizat tetrameri bazici în care cele 4 molecule de apă de la fiecare atom metalic sînt substituite cu cîte două molecule de glicol ce se coordinează prin carboxil, chelatic bidentat înfăşurat schematic astfel:



M = Zr, Hf
X = Cl, Br, I, NO_3

[2243]

Hexameri antiprismatici se pot considera unii compuși de tip cuşcă. Şase antiprisme se pot grupa în două feluri pentru a se forma hexameri, și anume cu închiderea unui gol cubic sau al unuia cubooctaedric. Aceste două variante de structură se ilustrează în figura 98.

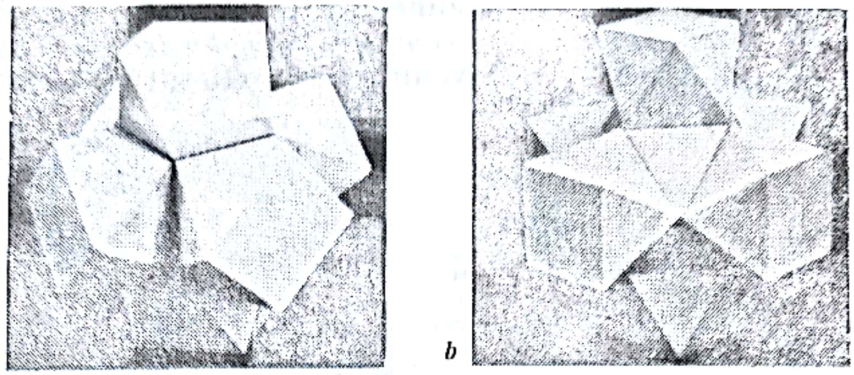


Fig. 98. — Aranjarea în spaţiu a 6 antiprisme cu formarea unui hexamer :
a — cu închiderea unui gol cubic ; *b* — cu închiderea unui gol cubooctaedric.

Hexamerul cu un gol cubic se găseşte în sărurile bazice : $Ce_6O_4(OH)_4(SO_4)_6$ [1082, 1826, 1828]; $U_6O_4(OH)_4(SO_4)_6$ [1082, 1828]. Centrele antiprismelor se ocupă de ceriu sau uraniu, vîrfurile comune fiind ocupate de O şi OH, iar cele libere, de atomii de oxigen din sulfat care înlănţuie aceste unităţi hexamere între ele.

Hexamerul cu un gol cubooctaedric se realizează în fluorura complexă de zirconiu şi sodiu $Na_7Zr_6F_{31}$ [506], în care cei 6 atomi de zirconiu sînt plasaţi în centrele antiprismelor, iar vîrfurile le ocupă atomii de fluor.

Izostructural cu acest compus este şi analogul de toriu $K_7Th_6F_{31}$ [476] şi, probabil, şi cel de uraniu $Tl_7U_6F_{31}$ [143].

În centrul golului cubooctaedric se află un F care are coordinanţa 6 faţă de Zr, Th, respectiv U, şi 12 faţă de F, exact ca într-o reţea de tip CsF (NaCl). Acest fluor din centrul cubooctaedrului prin coordinanţa sa reprezintă un fragment de reţea de tip NaCl. Înlănţuirea acestor hexameri are loc prin intermediul a doi F adiacenţi de la vîrfurile libere ale antiprismelor, în total prin 12F în 6 direcţii. Nucleele atomilor de sodiu (sau K ori Tl) se află pe normalele feţelor triunghiulare ale cubooctaedrului, cu coordinanţa 6 faţă de F. Se ocupă 7 din cele 8 locuri disponibile cu Na.

Un alt fluoro-complex de zirconiu, ca sare de rubidiu $Rb_5Zr_4F_{21}$ [475] conţine cei 4 Zr coordinaţi diferit şi anume : Zr_I cu N.C. = 7, în bipiramidă pentagonală, Zr_{II} cu N.C. = 8, în antiprismă pătratică neregulată, Zr_{III} cu N.C. = 6, în octaedru şi Zr_{IV} cu N.C. = 8—1, în antiprismă pătratică cu un vîrf lipsă.

2.3.2. LANŢURI DE ANTIPRISME

Acestea sînt găsite în polimerii filiformi ai unor săruri bazice. Înlănţuirea antiprismelor se poate face prin muchiile *s*, opuse ale unei feţe pătratice ca în figura 99.

Punţile hidroxil leagă antiprismele între ele în următoarele săruri bazice $M(OH)_2SO_4$: M = Th, U [1082, 1824, 1825]; $Th(OH)_2CrO_4 \cdot H_2O$ [1829, 1831, 1832]; $Zr(OH)_2SO_4$ [1824, 1825].

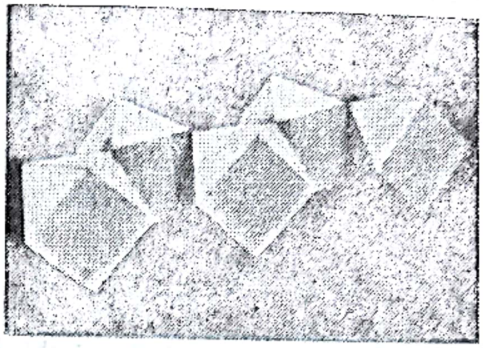


Fig. 99. — Înlănţuirea antiprismelor prin două muchii *s* opuse ale unei feţe.

Vîrfurile libere ale antiprismelor sînt ocupate de atomii de oxigen ai anionilor.

Lanţuri antiprismatice s-au găsit şi în compuşii :

$CeOSO_4 \cdot H_2O$ [1082, 1827]; $U(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ [1583, 1826];
$Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ [1583, 2794, 2975]; $HfF_4 \cdot 3H_2O$ [1251, 1252].

Fluorura de hafniu trihidratată se remarcă prin *diferenţă structurală* faţă de analogul de zirconiu. Lanţurile de antiprisme se stabilesc prin punţi de fluor, iar vîrfurile libere se ocupă alternativ de 2F şi $2H_2O$, o moleculă de apă nefiind coordinată la Hf, stabileşte legături de hidrogen între lanţuri. Zirconiul coordinează toate moleculele de apă şi astfel este dimer în $ZrF_4 \cdot 3H_2O$ [1251].

Polimeri antiprismatici filiformi formează unii carboxilaţi de metale tetravalente. În acest caz înlănţuirea se face prin punţi de carboxil iar antiprismele devin izolate, dar în acelaşi timp feţele lor pătratice au cîte un atom de oxigen mai aproape, aşa că se pot considera închiderea unor inele chelatice tetraatomice şi N.C. al metalului 10, *antiprismatic+2*. Schematic, o astfel de înlănţuire se poate reda ca în figura 100.

O asemenea structură revine unor tetraacetaţi $M(OOC-CH_3)_4$ în care M = Ce [1206], M = Th [608, 895], M = U [1481, 2268].

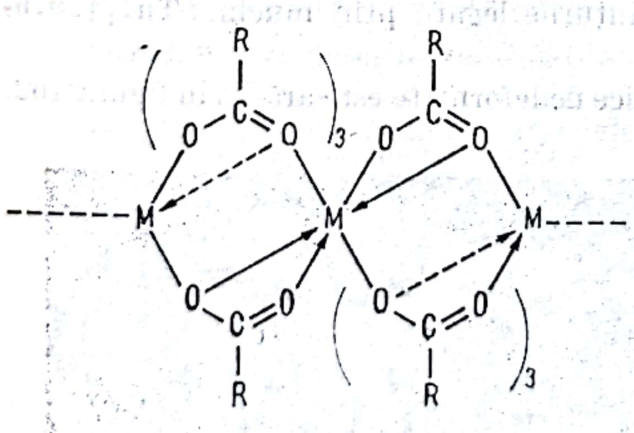


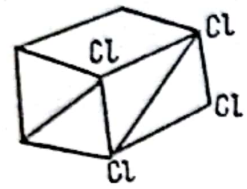
Fig. 100. — Coordinarea M cu 4+4 atomi de oxigen din carboxil şi chelatizarea cu încă un atom de O de fiecare faţă pătratică a antiprismei de coordinare (săgeţile punctate semnifică faptul că numai oxigenul unui singur carboxil chelatizează din cei 3).

Coloane antiprismatice de taliu octacoordinat cu S au fost descrise în $Tl[S=C(NH_2)_2]_4X$: X = H_2PO_4, NO_3, ClO_4 [3074]; X = ClO_3 [2035]; iar pentru plumb octacoordinat, în $3/4Pb(HCOO)_2 \cdot 4O=C(NH_2)_2$ [1132].

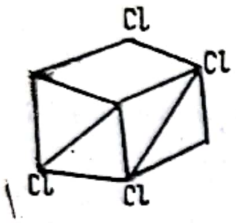
2.3.3. STRATURI DE ANTIPRISME

Asemenea structuri alcătuiesc grupele OH din LiOH în care Li este tetraedric coordinat cu 4 OH iar OH antiprismatic coordinat cu 4 Li și alți 4 OH [906].

Clorurile de stronțiu și de bariu, dihidratate $SrCl_2 \cdot 2H_2O$[1482, 1483], $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ [1482, 1484] alcătuiesc straturi de antiprisme, Cl și H_2O fiind



în $SrCl_2 \cdot 2H_2O$ [892, 893]



în $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ [892, 894]

Fig. 101. — Două modalități de coordinare a patru atomi de clor în rețeaua dihidraților clorurilor de stronțiu și bariu.

bicoordinați la metal. Structural, se deosebesc între ele prin modul în care se ocupă vîrfurile antiprismelor în rețea (fig. 101).

Ca straturi antiprismatice se descriu structurile unor iodați în care atît metalul cît și iodul au coordinanța 8-antiprismatică (iodul fiind coordinat cu 3+5 atomi de O): $M(IO_3)_4$: M = Ce, Pu [730]; $Ce(IO_3)_4 \cdot H_2O$ [1416, 1417]; $Zr(IO_3)_4$ [1719].

Structură în straturi are și tetraiodura de toriu în care coordinanța metalului este antiprismatică deformată. Antiprismele au și *fețe triunghiulare* comune formînd lanțuri iar lanțurile legate prin muchii: ThI_4 [2976, 3297].

Modelul cu antiprisme pătratice nedeformate este arătat în figura 102.

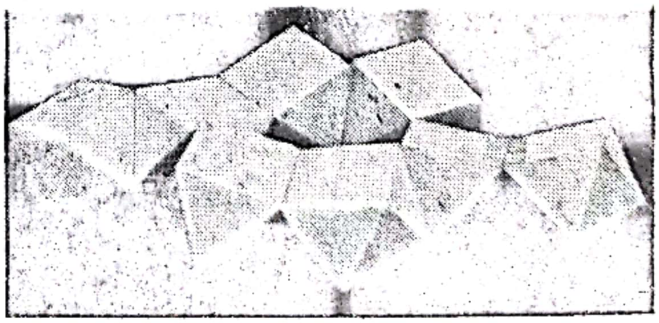


Fig. 102. — Modelul înlănțuirii antiprismelor pătratice regulate cu formare de straturi.

Tetraiodura de protactiniu este probabil izotip cu ThI_4 [460].

Scanned with OKEN Scanner

2.3.4. REȚELE ANTIPRISMATICE

Rețele de acest fel, probabil tridimensionale, se realizează în tetrafluorurile următoare :

MF_4 : M = Ce [2733, 3279], Pr [2837], Tb [699], Th [2733, 3279], Pa [3279], U [1721, 2733, 2977, 3279], Np [2733, 3279], Pu [2733, 3279], Am [119, 2977], Cm [120], Zr (α-ZrF_4) [64, 473, 496, 2733, 3279], Hf [496, 2733, 3279]

Telururile de niobiu, $NbTe_4$ [2724] și tantal $TaTe_4$ [321] sînt tot antiprismatice.

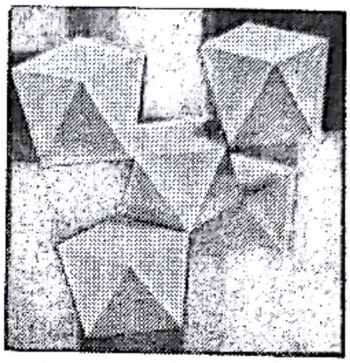


Fig. 103. — Înlănțuirea antiprismelor după muchiile *s* ale acestora.

Este posibil ca înlănțuirile să se petreacă după muchiile *s* ale antiprismelor. Un model de astfel de înlănțuiri este dat în figura 103.

Antiprismatic sînt coordinați atomii metalici și în rețelele de $SrBr_2$ [889] și $EuBr_2$ [242, 889].

Coordinarea antiprismatică a fost descrisă și în rețele mai complexe, dar deformarea ar permite corelarea și la alți poliedri cu 8 vîrfuri. Astfel, structura $KMnO_4$ este descrisă antiprismatic [2236] dar în schimb $BaSO_4$ cu care este izomorf este descris cu coordinanță 12. Relativitatea unor astfel de descrieri este deci evidentă. Totuși semnalăm compușii cărora li se atribuie coordinanță antiprismatică la unii dintre generatorii de complecși conținuți. Cationi alcalini astfel coordinați sînt în :

$Na_2Fe_5TiSi_6O_{20}$ [535]; $KH(HCOO)_2$ [1723]
$RbLiF_2$ și $CsLiF_2$ [504]; α-$RbLa(MoO_4)_2$ [3023]

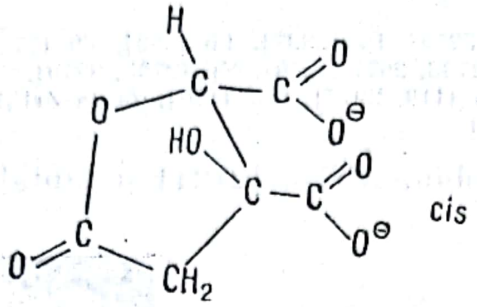
Calciului i se descriu coordinanțe antiprismatice în compușii :

$CaAl_2(F,OH)_8$ [1072]; $NaCaAlF_6 \cdot H_2O$ [649]
$CaB_2Si_2O_8$ [841]; $Ca(OH)BSiO_4$ [1446]
$Ca(F)BePO_4$ [2279]; $Na_2Ca(SO_4)_2$ [650]
$(Ca,Na)_2[(Al,Mg)(Si,Al)_2O_7]$ [395]
$Na_2Ca(CO_3)_2 \cdot 2H_2O$ [685]; $Na_2Ca(CO_3)_2 \cdot 5H_2O$ [1983]
$CaM^{II}(CN)_4 \cdot 5H_2O$ M^{II} = Ni, Pd, Pt [1372]
$CaMg(OH)AsO_4$ și $CaCu(OH)AsO_4$ [2428]
$CaC_2O_4 \cdot (2 + x)H_2O$ [2884]
$Na_2(Na,Mn)(Sr,Ca)Ln(Mg,Mn,Fe,Zn)(Si_6O_{17})$ [2832]
$(Ca_{10}Al_4(Mg,Fe)_2Si_9O_{34}(OH)_4$ [3118]
$(Ca_3(Ti,Sn)[(As_3SiBeO_{10})_2]$ [534]

În acest din urmă compus pozițiile calciului se pot substitui izomorf cu Na, K și Mn. În unii zeoliți Ca are N.C. = 8 [181, 2806].

Scanned with OKEN Scanner

Octacoordinanță antiprismatică s-a găsit pentru calciu și într-o sare organică tetrahidratată $Ca[C_6H_4O_7]4H_2O$ [1113], în care anionul este cel al acidului garcinic (lactona acidului (—)hidroxicitric), cu structura



cis

și în care antiprismele de coordinare sînt unite cîte două printr-o față pătratică comună.

Stronțiul are coordinanță antiprismatică alături de calciu [2832], în oxalat SrC_2O_4 [2885], formiat $Sr(HCOO)_2(H_2O)_2$ [2210] și bicromat $SrCr_2O_7$ [3224].

Poliedrul de coordinație al bariului în hexationatul de bariu și dipotasiu este considerat antiprisma deformată $K_2Ba(S_6O_6)_2$ [1006], iar într-un niobat complex de titan și bariu se deosebesc după coordinanță Ba_I cu N.C. = 8 antiprismatic și Ba_{II} cu N.C. = 12 : $Ba_6Ti_2Nb_8O_{30}$ [2881].

Itriul este în centrul unei antiprisme pătratice în compusul : $Mn_2Y(OH)_4AsO_4$ [2081], tuliul, în fluorura complexă $BaTm_2F_8$[1452], iar toriul, în silicatul $KTh[Ca,Na]_2[Si_8O_{20}]$ [2050].

Plumbul este descris cu coordinare antiprismatică în compușii α-$Pb(N_3)_2$ [598] și $Pb_2Cu(OH)_4Cl_2$ [2555].

Coordinarea potasiului în permanganat este descrisă ca antiprismatică deformată $KMnO_4$ [2236], dar din descriere rezultă că poliedrul mai degrabă trebuie considerat un dodecaedru.

2.3.5. ALIAJE CU COORDINARE ANTIPRISMATICĂ

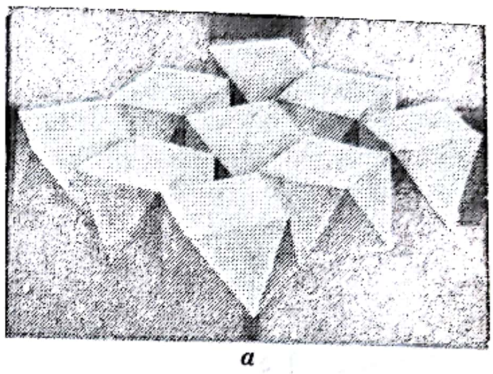
Rețele tridimensionale de antiprisme formează multe aliaje de stoechiometria AB_2. Straturile de antiprisme ce se succed unul peste altul — simetria lor revenind la fiecare al doilea strat — se arată în figura 104.

În centrele antiprismelor se plasează atomii A iar atomii B în vîrfuri. Coordinanța reciprocă este $A^{[8]}B_2^{[4]}$. Fiecare atom B este vecin cu 4 atomi A dar este legat de alți 11 atomi B, coordinanța totală fiind deci 15.

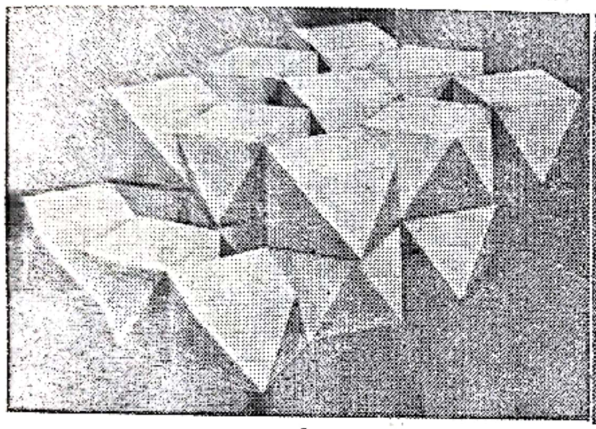
Poliedrul ce reprezintă coordinanța atomilor B se poate deduce ușor dacă urmărim vecinii direcți pe muchiile antiprismelor. Pe de o parte există 6 vecini dispuși hexagonal care se mai acoperă cu un al 7-lea atom la distanță mică, formînd o piramidă hexagonală, iar pe de altă parte se situează cei 4 vecini A după un pătrat și alți 4 vecini B după două triunghiuri. Schematic acești vecini descriu poliedrul de coordinație al atomilor B ca în figura 105.

Tabelul 19 conţine aliajele cu această structură, multe din ele avînd proprietăţi supraconductoare [2494].

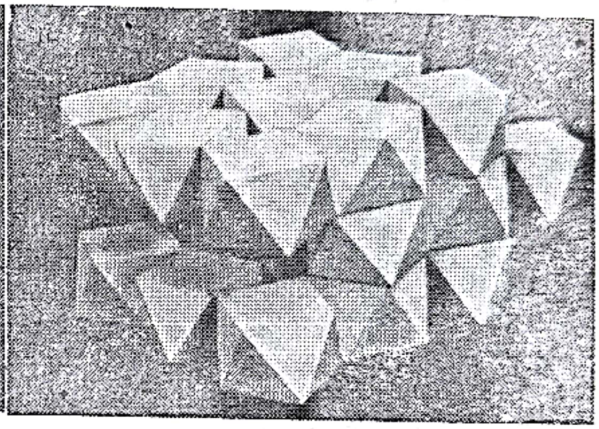
O structură înrudită îndeaproape cu cea a $CuAl_2$ o au aliajele: MSn_4 M = Pd, Pt, Au [2672] şi $PtPb_4$ [2550], în care golurile antiprismatice se ocupă pe jumătate astfel ca să rezulte o structură stratificată.



a



b

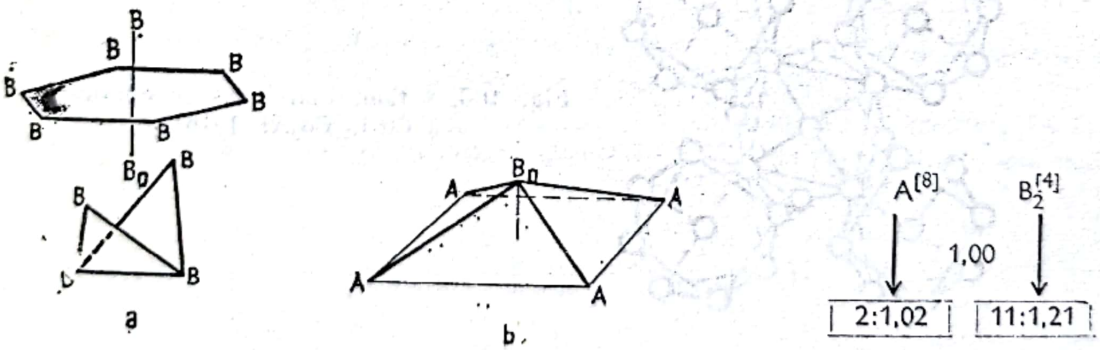


c

Fig. 104. — Suprapunerea a trei straturi de antiprisme.

a — Strat de bază; *b* — Două straturi; *c* — Trei straturi suprapuse.

Atomii de metal tranziţional ocupă centrele antiprismelor într-un strat lăsînd neocupate golurile din straturile vecine. Aceeaşi structură revine probabil şi aliajului $CeMg_2Si_2$ [3320].



a *b*

Fig. 105. — Atomul B coordinat cu 11 alţi vecini B (*a*) şi de atomi A (*b*). Pentru claritate s-au făcut două reprezentări separate şi formula de coordinaţie.

Înrudită cu această reţea este aceea a aliajului Co_2Al [3181]. Coordinarea cobaltului este antiprismatică+1 aşa cum reiese din figura 106.

Carbonul îşi asumă o octacoordinanţă antiprismatică în unele carburi metalice, care au fost iniţial considerate M_4C, în speţă Cr_4C. Stoe-

TABELUL 19

Compuşi de tip $CuAl_2$ (de tip *C* 16)

$TiSb_2$	[833, 2287]	$ZnTh_2$	[2287]
VSb_2	[833, 2287]	BTi_2	[1731]
$MnSn_2$	[833, 2287]	BTa_2	[325, 1581, 1584, 1586, 2287, 2573]
$FeGe_2$	[2287]	BCr_2	[2287]
$FeSn_2$	[2287]	BMo_2	[325, 1581, 1584, 1586, 2287, 2573]
$CoSc_2$	[41]	BW_2	[325, 1581, 1584, 1586, 2287, 2573]
$CoZr_2$	[1598, 1599, 2158]	BMn_2	[325, 1581, 1584, 1586, 2287, 2573]
$CoTa_2$	[2703]	BFe_2	[325, 1581, 1584, 1586, 2287, 2573]
$CoGe_2$	[2671]	BCo_2	[325, 1581, 1584, 1586, 2287, 2573]
$CoSn_2$	[833, 2287]	BNi_2	[325, 1581, 1584, 1586, 2287, 2573]
$RhSn_2$	[2287]	$AlTh_2$	[2287]
$RhPb_2$	[2287]	$AlZr_2^*$	[2179]
$NiZr_2$	[1599, 2179]	$AlHf_2$	[2179]
$NiHf_2$	[1598]	$GaZr_2^*$	[2386]
$PdSn_2$	[1306]	$GaHf_2$	[2386]
$PdPb_2$	[2287]	$InTh_2$	[2132]
$PtTl_2$	[2666]	$SiZr_2$	[927, 2287]
$CuTh_2$	[2287]	$SiHf_2$	[2178]
$CuAl_2$	[2287]	$SiTa_2$	[1582, 2287]
$CuGa_2$	[893]	$GeHf_2$	[2177]
$AgTh_2$	[2287]		
$AgIn_2$	[2287]		
$AuNa_2$	[2287]		
$AuTh_2$	[2287]		
$AuPb_2$	[2287]		

* Una din cele două forme.

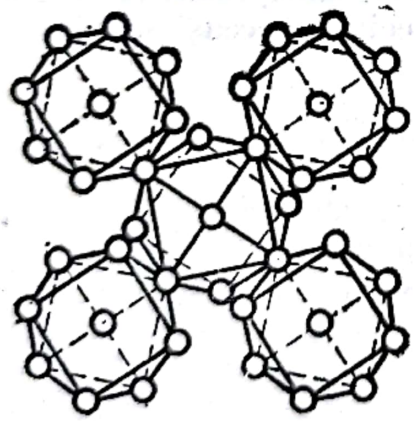


Fig. 106. — Coordinarea antiprismatică +1 a Co în Co_2Al [3181].

chiometria mai exactă este dată de formula $Cr_{23}C_6$, ceea ce corespunde la 1/4 din celula elementară şi este reprezentată cu două cuburi — din cele 8 ale celulei — în figura 107.

Acest tip de structură (*D*8$_4$ după *Strukturbericht*) este proprie şi altor aliaje cu carbon. Principalele sînt $(Cr_{23}C_6)_4$, $(Mn_{23}C_6)_4$, $(Fe_{21}Mo_2C_6)_4$, $(Fe_{21}W_2C_6)_4$ şi $(Cr_{21}W_2C_6)_4$ [3212].

Scanned with OKEN Scanner

Următoarele aliaje ale borului sînt de același tip :

$(Co_{21}M_2B_6)_4$: M = Sc, Ti, Hf, V, Nb, Mn și
$(Ni_{21}M_2B_6)_4$: M = Sc, Ti, Hf, V, Ta, Mn [1698]

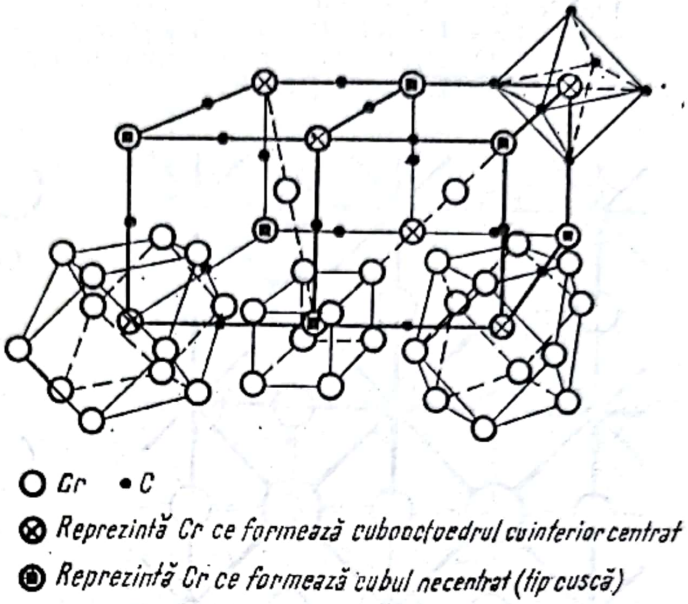


Fig. 107. — O pătrime din celula elementară a $[Cr_{23}C_6]_4$ [1395].

Se pot forma soluții solide, de aceeași structură :

$(Cr,Fe)_{23}C_6$ [1010, 1212]
$Fe_{23}(C,B)_6$ și $(Cr,Fe)_{23}(C,B)_6$ [377]

ca de pildă $(Fe_{0,76}Cr_{0,24})_{23}(C_{0,5}B_{0,5})_6$ [377].

Înrudite cu aceste aliaje sînt și cele de tip Fe_3W_3C (tip $E9_3$) [3213] dar coordinanța în rețea se pare că este alta [2157].

Alte aliaje de aceeași stoechiometrie, de pildă $Mn_{23}Th_6$, sînt de tipul $D8_a$ și deci au o altă coordinare [2287].

Două aliaje de molibden s-au semnalat a fi cu coordinare tetragonal-antiprismatică, Mo_3Sb_7 [1486] și Mo_3CoSi [1097].

În aliajul Mo_3Sb_7 se semnalează două feluri de Sb coordinat la Mo în raport de 4 : 4 ceea ce ar putea fi interpretat ca o coordinare dodecaedrică.

2.3.6. REȚELE DE TIP PbFCl CU COORDINARE ANTIPRISMATICĂ+1

PbFCl e o rețea stratificată formată din straturi succesive de atomi de Cl, de Pb și de F, fiecare în parte fiind o rețea pătratică simplă, dar suprapuse în așa fel încît stratul atomilor metalici să se antureze antiprismatic cu straturile de Cl și F. Figura 108 arată schematic această succesiune de straturi, care continuînd, aduce pe fețele pătratice atomi la o distanță suficient de mică pentru a considera coordinarea cu al nouălea punct ce face ca rețelele stratificate să se poată asocia.

Următoarele oxohalogenuri de lantanide și de actinide cristalizează cu această rețea :

LaOX : X = Cl, Br, I [197, 1950]
CeOCl [1950, 2317]
LnOCl : Ln = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, By Ho [1950]
LnOBr : Ln = Y, La-Lu [1950]
LnOI : Ln = La, Sm, Eu, Tm, Yb [1950]
AmOCl [119, 2976] ; BkOCl [2317] ; BkOBr și BkOI [1015] ; CfOCl [682, 2317] ; CfOBr și CfOI [1015, 1028] ; EsOCl [1028]

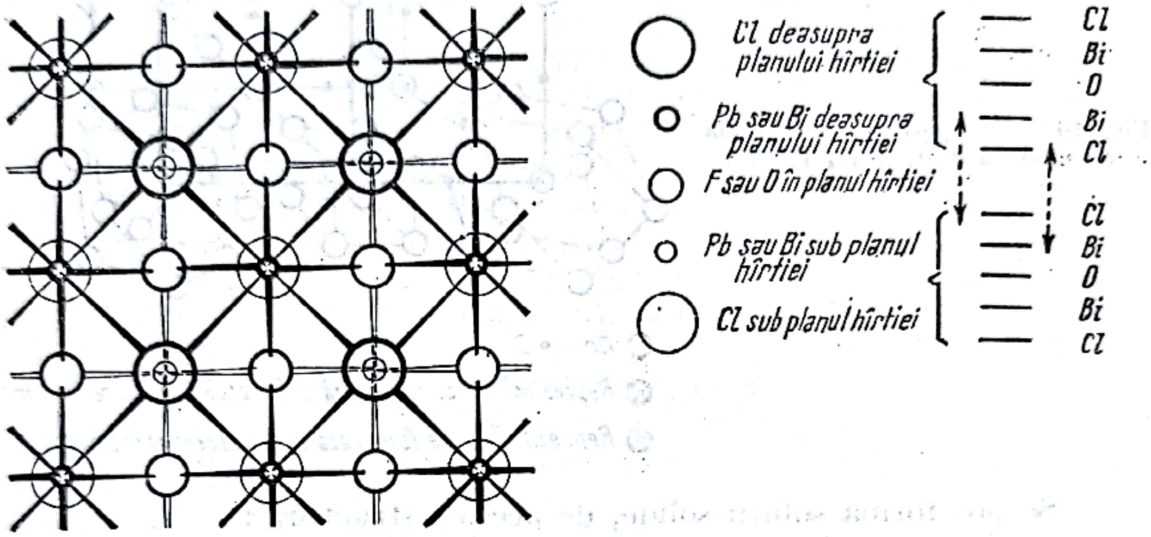


Fig. 108. — Dispunerea atomilor de F, Pb și Cl sau O, Bi și Cl în rețeaua de tip PbFCl respectiv BiOCl [3158].

Oxohalogenurile de bismut au aceeași rețea :

BiOCl [197, 1516, 2978] ; BiOBr și BiOI [197]

Se mai cunosc următorii compuși cu această structură :

LnSF : Ln = La, Ce, Eu [1237], La-Ho, Y formele α [741]
LnZX : Ln = lantanid și Y, Z = P, As, Sb, X = S, Se, Te [1403]
MNF : M = Zr, Th, N = 0,9 moli, F = 1,3 moli [1519]
ThNX : X = Cl, Br, I [1517, 1518]
UNX : X = Cl [1516, 1517], Br, I [1516]

ca și combinațiile : ThPS, ThAsS, ThSbS, ThPSe, ThAsSe, ThSbSe, ThBiTe, UPS, UAsS, USbS, UPSe, UAsSe, USbSe, UAsTe, USbTe, UBiTe [1402].

Tritelurura de neodim $NdTe_3$ [2171] are aceeași coordinare antiprismatică+1 pentru Nd în rețea, ca și zirconiul într-o sulfoarseniură și seleniură Zr_xAs_2X ; X = S, Se, $x \lesssim 2$ [213].

2.3.7. CUȘTI ANTIPRISMATICE

Cuștile antiprismatice de tip M_6X_8 se pot grupa în două categorii și anume cuștile halogeno-molibdenice (și wolframice) și cuștile oxo-hidroxocerice și uranice(IV). Deosebirea între aceste două tipuri de cuști

constă în mărimea relativă a octaedrului metalic față de cușca cubică : în $Mo_6X_8^{4\oplus}$ octaedrul de Mo_6 este *mai mic* decît cușca cubică X_8 pe cînd în cușca $Ce_6O_4(OH)_4^{12\oplus}$, octaedrul Ce_6 este *mai mare*. În cușca de tip $Mo_6Cl_8^{4\oplus}$ coordinarea antiprismatică este asigurată la fiecare Mo prin 4 Mo vecini și 4

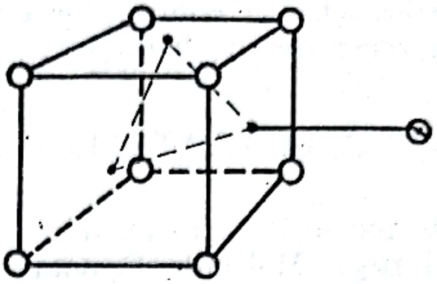


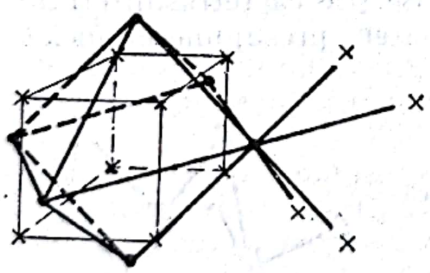
Fig. 109. — Coordinarea unui ion sau molecule ce aduce creșterea coordinanței antiprismatice la 9. În figură s-a redat numai o singură coordinare ce se repetă în fapt de 6 ori.

• *Atom metalic*
○ și ⊗ *halogen, apă sau hidroxil*

halogeni vecini și se poate trece la coordinarea *antiprismatică+1* prin coordinarea unui al nouălea atom pe fețele pătratice (v. fig. 109).

Exemple de asemenea compuși sînt :

$[Nb_6I_8]I_{6/2}$ [2791]
$[Mo_6Cl_8X_6]^{2\ominus}$: X = Cl [2747, 2748, 3055]; X = OH, Br, I [2747, 2748]
$[Mo_6Cl_8Cl_4(H_2O)_2].6H_2O$ [443, 1371]
$[(Mo_6Cl_8)Cl_4(4,z-C_5H_4NO)_2]$:4,z−C_5H_4NO = piridin-N-oxid substituit în *p* cu z = H, NO_2, Cl, CH_3 $(CH_3)_2N$, $C_6H_5-CH_2-$ [962]
$[Mo_6Cl_8(OH_4(H_2O)_2].12H_2O$ [442]
$[Mo_6(OCH_3)_4(OC_6H_5)_4(OC_6H_5)_6]Na_2$ [2145]
$[Mo_6X_8(OR_6)]Na_2$: X = Cl, R = CH_3, C_2H_5; X = Br, OCH_3, R = CH_3 [2144]; X = Cl, OCH_3, R = C_6H_5 [2145]
$Mo_6Br_8Br_4.2H_2O$ [1210]
$[Mo_6Br_8Br_6]M_2$: M = Rb, Cs [2200]
$[Mo_6Br_8X_6]^{2\ominus}$: X = OH, Br; $[Mo_6I_8X_6]^{2\ominus}$:X = OH, Br și
$[Mo_6X_8(OH_2)_6]^{4\oplus}$: X = Br, I [2749]
$[Mo_6X_8]^{4\oplus}$: X = Cl, Br, I [226, 1755, 2622]
$[W_6Cl_8]Cl_6(H_3O)_2.6H_2O$ [2624]
$[W_6Br_8]Br_4.2H_2O$ [1710]
$[W_6X_8]^{4\oplus}$: X = Cl, Br, I [1357, 2624]



• *Atom metalic*
× *Atom de oxigen*

Fig. 110. — Cușcă metalică octaedrică cu coordinanță totală 12.

În cuștile de ceriu și de uraniu tetravalenți coordinarea antiprismatică se face cu atomii de oxigen din ligandul exterior în număr de 4, prin urmare coordinanța totală poate fi luată 12, după cum se vede din figura 110.

Atomii metalici de Ce(IV) şi U(IV) realizează aceste cuşti cu 4 OH şi 4 O [1082] şi completează cu cîte 4 atomi de O din sulfat coordinanţa exterioară $M^{IV}_6O_4(OH)_4(SO_4)_6$: M^{IV} = Ce, U [1826, 1828]. Cuşti similare formează $M^{II}_6O_4(OH)_4$: M^{II} = Sn, Pb [1384].

Stereochimia compuşilor cu cuşti metalice este trecută în revistă cu 181 referinţe în [2302].

2.3.8. INELE OCTAATOMICE ANTIPRISMATICE

Astfel de inele formează sulful în moleculele sale octaatomice ca şi seleniul roşu. Molecula S_8 poate suferi o oxidare astfel încît unul din atomii ciclului să prindă coordinativ un atom de oxigen S_8O [2886] în care oxigenul poate avea o conformaţie axială sau ecuatorială.

S-au obţinut şi inele mixte de S şi Se, S_nSe_{8-n}; n = 0—8 [680].

Legăturile covalente se realizează în asemenea cicluri după muchiile *l*. Speciile cationice cunoscute ale acestor elemente probabil îşi păstrează inelul antiprismatic $S_8(AsF_6)_2$ [1085], $Se_8(AlCl_4)_2$ [1964].

La stibiu şi bismut se cunosc cationi bivalenţi octaatomici $Sb_8(O_3SF)_2$ [2269], $Bi_8(AlCl_4)_2$ [688].

Există dovezi experimentale pentru $Bi_8^{2\oplus}$ antiprismatic.

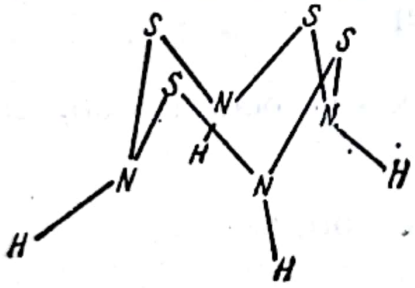
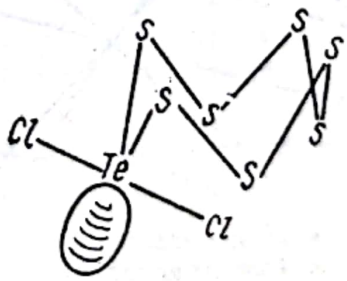


Fig. 111. — Conformaţia antiprismatică a moleculei $S_4(NH)_4$.

Numeroase inele formează azotul şi sulful, o trecere în revistă a acestora constituind subiectul unor lucrări [1123, 1124]. Nu toate aceste inele au o conformaţie antiprismatică. Se ştie că tetrasulftetraimida este antiprismatică (v. fig. 111), de aceea putem presupune că inelele cu mai

Fig. 112. — Conformaţia antiprismatică a moleculei S_7TeCl_2.



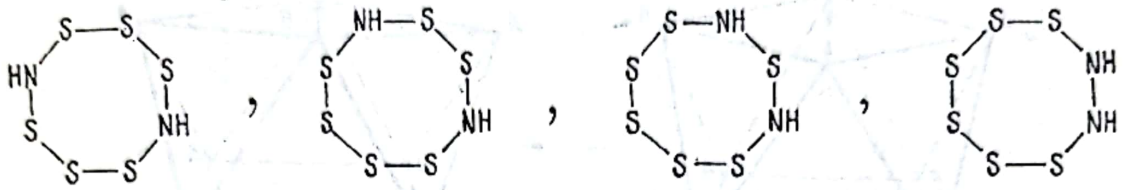
mult sulf şi mai puţin NH să fie antiprismatice ca şi S_8 însuşi. De aceea trecem aici în revistă compuşii cunoscuţi de acest tip. Convingerea ne este întărită de faptul că în 8,8-diclor-1, 2, 3, 4, 5, 6, 7-heptatia-telur(IV)-octan s-a găsit aceeaşi conformaţie antiprismatică ca şi în S_8 (v. fig. 112).

Scanned with OKEN Scanner

Dacă în molecula S_8 se înlocuieşte un atom de S cu NH obţinem ceea ce se numeşte curent heptasulfimida. Chimia acestei substanţe este bine cunoscută [478, 1044, 1121, 1123, 1124], cu numeroşii ei derivaţi :

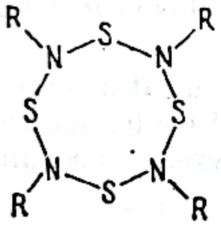
S_7NX : X = Na(1129], SO_3H [1125], CH_2OH [101]
S_7N-COR : R = CH_3 [1044, 1112], C_6H_5 [1112]
S_7N-CH_2R : R = $N(CH_3)_2$, $N(C_2H_5)_2$, $N(C_4H_9)_2$, $N(CH_2CH_2)_2CH_2$, $N(CH_2CH_2)_2O$ [3215]
$S_7N-S-NS_7$ şi $S_7N-S-S-NS_7$ [1131]
$S_7N-Hg-NS_7$ şi $S_7N-Hg-Hg-NS_7$ [1128, 2000]

Hexasulf-diimida $S_6(NH)_2$ se pretează să dea izomeri de poziţie în număr de trei, deoarece al patrulea este derivat al hidrazinei



S-au executat separări cromatografice dar nu se cunosc apartenenţele [3147].

Este probabil că şi derivaţii tetrasulf-tetraimidei să-şi păstreze conformaţia antiprismatică în derivaţii ca :



$S_4N_4R_4$: R = CH_2-CH_3 [1752]; CH_2-OH [100, 2000]; $COCH_3$, $CH_2-CO-CH_3$, $CO-NH-C_6H_5$ [100]
$(SONH)_4$ [1130, 2627]
$S_4N_4Li_4$ [195]
$S_4N_4Na_4$ şi $S_4N_4H_2Na_2$ [1129]

Aducţii moleculei $S_4N_4H_4$ conţin probabil inelul antiprismatic nealterat $S_4N_4H_4 \cdot AlX_3$: X = Cl, Br şi $(S_4N_4H_4)_2SnBr_4$ [195].

Este interesant de amintit că aluminiul poate fi captat în interiorul inelului în care probabil este octacoordinat, şi se poate regenera inelul prin simplă hidroliză, după reacţiile :

$S_4N_4H_4 + LiAlH_4 \rightarrow Li[N_4S_4Al] + 4H_2$ [1124]
$Li[AlS_4N_4] + 4H_2O \rightarrow LiOH + Al(OH)_3 + S_4N_4H_4$ [1124]

Prin urmare aluminiul poate fi „prins în cuşcă" şi apoi eliberat, ceea ce denotă că reacţii de acest gen fac din cuşti agenţi de captare în condiţii anumite.

Izomerul *cis* al compusului 2,4,6,8-tetracloro-2,4,6,8-tetrafenil-ciclotetrafosfatetrazena $Cl_4(C_6H_5-)_4P_4N_4$ [491] este descris cu inelul octaatomic în formă de *coroană*, deci antiprismatic.

Cuşti octaatomice (pe lîngă altele) formează şi boranii şi carboranii. Acestora li se atribuie structuri antiprismatice sau dodecaedrice, considerîndu-i nerigizi. Se cunosc compuşii :

B_8H_8 [1601, 2281]
$[B_8H_8]R$; R = $Zn(NH_3)_4$ [1209, 1601], $Cd(NH_3)_4$ [1601]
$[B_8H_8]R_2$; R = $(CH_3)_4N$, $(C_4H_9)_4N$, $(C_6H_5)_3PCH_3$, Rb, Cs [1601]
$C_2B_6H_8$ [2970, 2971]
$(CH_3)_2C_2B_6H_6$ [1277, 1278]
B_8Cl_8 [1461]

2.4. OCTACOORDINANŢA PRISMATIC-TRIGONALĂ +2

Dacă ne imaginăm distorsiunea antiprismei conturate cu sîrme articulate, astfel ca două vîrfuri opuse ale unei feţe pătratice să se apropie pe diagonală pînă la distanţa l, atunci pătratul respectiv se transformă în două triunghiuri echilaterale. Vîrfurile lor opuse muchiei comune sînt îndepărtate prin distorsiune, fie acestea vîrfurile A, după cum rezultă din figura 113.

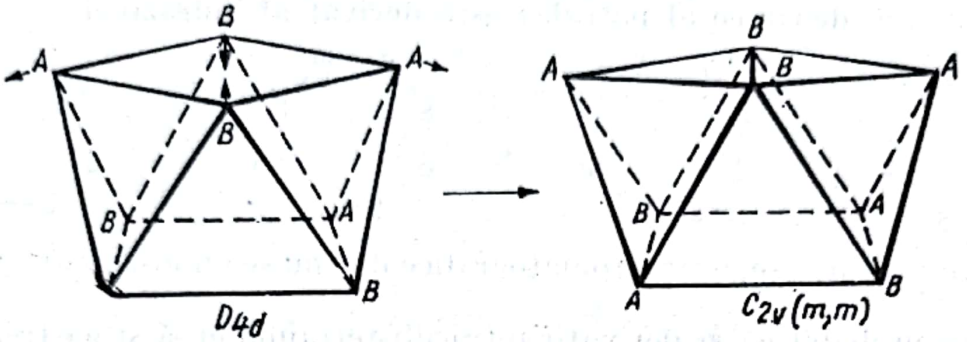


Fig. 113. — Distorsiunea antiprismei prin apropierea a două puncte (B) de la distanţa $l\sqrt{2}$ la distanţa l. Rezultă o prismă trigonală cu feţe laterale pătrate, pe două din ele aflîndu-se două piramide pătratice egale cu o jumătate de octaedru.

Prisma trigonală astfel formată poartă pe două din feţele ei pătratice cîte o piramidă pătratică. Toate muchiile fiind egale, aceste piramide sînt în fapt semioctaedre ale căror vîrfuri completează coordinanţa 6 a

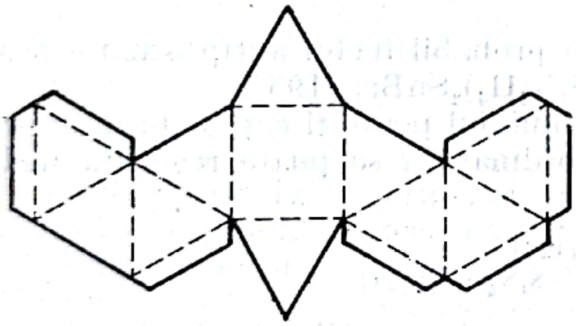


Fig. 114. — Desfăşurata prismei trigonale +2.

prismei trigonale, la 8. Acest poliedru se mai numeşte hendecaedru, după cele 11 feţe (10 triunghiuri şi un pătrat) pe care le are [1590]. Desfăşurata acestui poliedru se arată în figura 114.

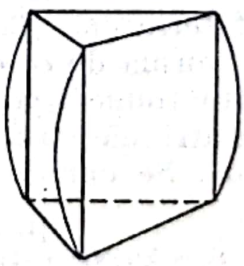


Fig. 115. — Închiderea inelelor chelatice în complecşi prismatici trigonali [2816, 2888].

Prisma trigonală însăşi, ca poliedru de coordinare, a fost mult timp considerată ca o formă ce nu apare în structuri reale. Relativ recent s-au găsit complecşi hexacoordinaţi ai Mo şi Re cu derivaţi organici ai sulfului ce închid inele pentaatomice, cum se arată în figura 115.

Scanned with OKEN Scanner

Recent s-a găsit că erbiul în tris-pivaloilchelatul său este hexacoordinat prismatic trigonal : $Er(hmacac)_3$ [776].

Coordinanţele 7, 8 şi 9 ce derivă de la prisma trigonală (prin „piramidare" *laterală)* sînt îndeaproape înrudite, aşa cum rezultă din figura 116.

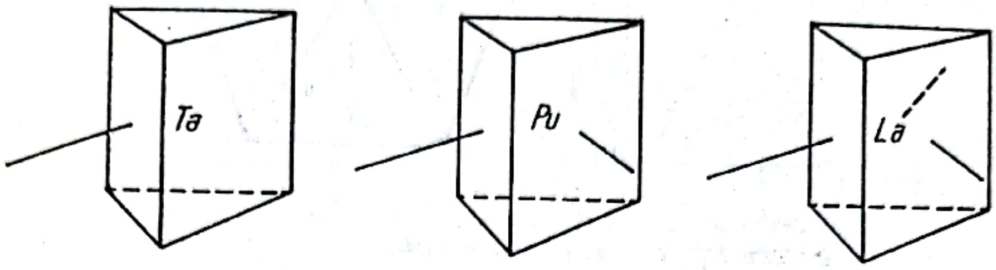


Fig. 116. — Relaţia între N.C. 7, 8 şi 9 ce derivă de la prisma trigonală.

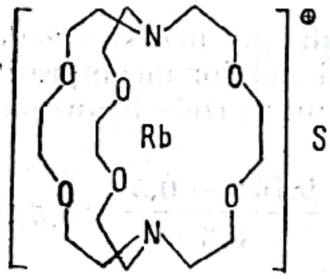
a — Prismă trigonală+1 a Ta în $TaF_7^{2\ominus}$; *b* — Prismă trigonală+2 a Pu în $PuBr_3$; *c* — Prismă trigonală+3 a La în $LaCl_3$ sau în $La(OH)_3$.

Coordinanţa prismatic trigonală+1 s-a găsit pentru molibden, în iodura de hexakis-(terţ-butil-izonitril)iod-molibden

$\{Mo[CN-C(CH_3)_3]_6I\}I$ [1760]

Coordinanţa 11 ce derivă de la prisma trigonală se atinge dacă şi feţele triunghiulare sînt acoperite cu cîte o piramidă triunghiulară. Un asemenea poliedru de coordinare revine lantanului în LaF_3.

Coordinanţa prismatic trigonală+2 *pe feţele bazale triunghiulare* „piramidare" *axială)* ale prismei se cunoaşte în complecşii unor diaminohexaeteri triciclici cu metalele alcaline (v. şi p. 250, 266).

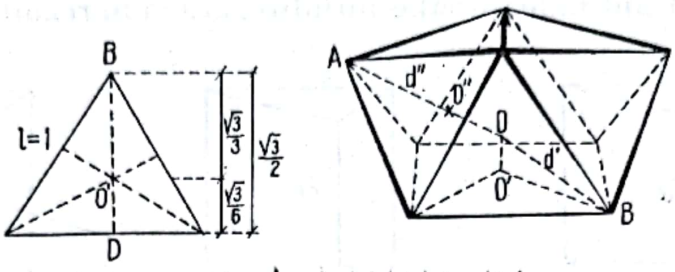


$SCN^{\ominus}.H_2O$ [1998]

Asemenea eteri macrociclici rezultă din trietanol-amină şi etilen-glicol. Faptul că ionul alcalin este mascat, ascuns în interiorul structurii ciclice a ligandului a sugerat complecşilor ce-i formează numele de *kriptaţi*. Iodura de sodiu şi cea de potasiu ca şi tiocianatul de cesiu reacţionează la fel ca şi RbSCN [3152].

Referindu-ne la modelul sferelor incompresibile (muchiile poliedrului egale între ele) să calculăm ce raport revine unor sfere de rază R (egală cu jumătatea muchiei) cu sfera de rază r ce s-ar plasa în centrul acestui poliedru. Să observăm că există 6 puncte echidistante de la vîrfurile pris-

mei la centru şi alte două puncte, cele de la vîrfurile piramidelor (*A*). Luînd muchia $l = 1$ să calculăm distanţele d' şi d'' la aceste vîrfuri (vezi fig. 117).



O centrul poliedrului; O' centrul feţei triunghiulare; O'' centrul feţei patratice; d' = OB; d'' = OA

Fig. 117. — Relaţii geometrice în prisma trigonală+2. Calculul distanţelor d' şi d''.

Din triunghiul dreptunghi $OO'B$ se deduce distanţa d' :

$$d' = \overline{OB} = \sqrt{\overline{OO'^2} + \overline{BO'^2}} = \sqrt{\left(\frac{1}{2}\right)^2 + \left(\frac{\sqrt{3}}{3}\right)^2} = \sqrt{\frac{21}{36}} = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{7}{3}},$$

$$d' = 0{,}764.$$

Distanţa d'' se găseşte prin însumarea distanţelor $\overline{AO''}$ şi $\overline{O''O}$ cunoscute

$$d'' = \overline{AO''} + \overline{O''O} = \frac{\sqrt{2}}{2} + \frac{\sqrt{3}}{6},$$

$$d'' = 0{,}996.$$

Observăm că în acest poliedru nu mai sînt *toate* distanţele egale ca şi în cub sau antiprismă. Modelul sferelor incompresibile ne duce la două rapoarte dacă considerăm constante razele liganzilor, R, şi anume

$$\frac{r'}{R} = \frac{d' - R}{R} = \frac{0{,}764 - 0{,}5}{0{,}5} = 0{,}528,$$

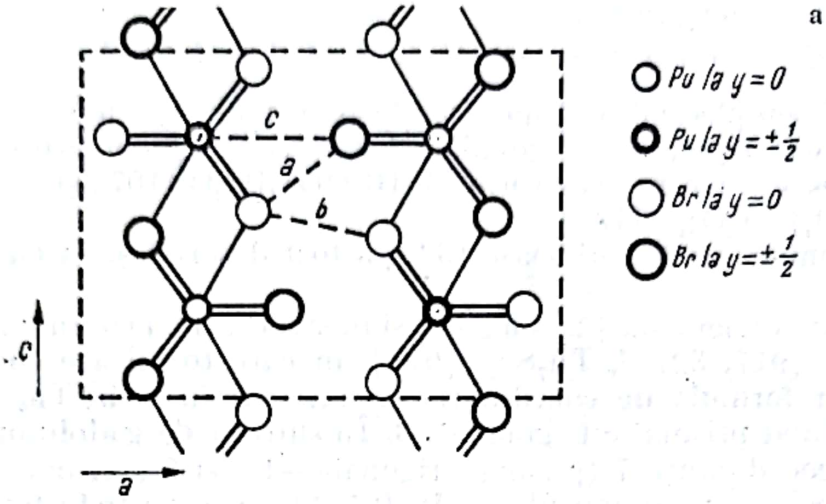
$$\frac{r''}{R} = \frac{d'' - R}{R} = \frac{0{,}996 - 0{,}5}{0{,}5} = 0{,}992,$$

ceea ce ne duce la admiterea că generatorul de complex ar funcţiona cu două raze din care cea mai mare ar fi aproape dublă faţă de raza mică. Evident, o asemenea interpretare este eronată.

Diferenţele de distanţe însă sînt relativ plauzibile şi dacă mai ţinem seama că în realitate structurile conţin poliedrii *deformaţi*, în care muchiile nu sînt riguros egale, diferenţele între distanţele d' şi d'' se micşorează

simţitor. Din această cauză modelul sferelor incompresibile dă o primă indicaţie dar se obţin rezultate mai bune dacă se face abstracţie de acest model [1564].

• Tipul de reţea în care se întîlneşte acest poliedru de coordinare, realizîndu-se straturi, este cel de *tribromură de plutoniu*, substanţă pentru care s-a descris structura pentru prima dată. Figura 118 arată schematic



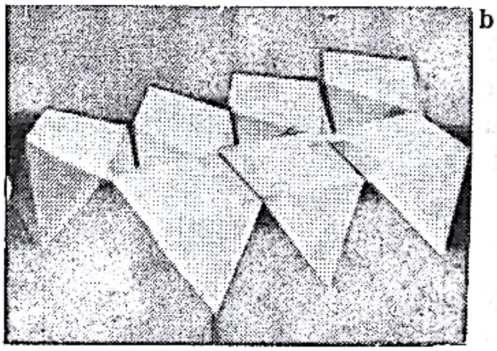


Fig. 118. — Structura de tip $PuBr_3$.

a — Modelul celulei elementare: $a = 3{,}81$ Å, $b = 3{,}65$ Å şi $c = 4{,}03$ Å [3176]; b — Vederea împachetării poliedrilor.

coordinarea trigonal-prismatică+2 a plutoniului. Din această figură se observă că formula de coordinaţie pentru o asemenea reţea este $Pu^{[8]}Br_2^{[3]}Br^{[2]}$.

Numeroase halogenuri de lantanide şi de actinide cirstalizează în această reţea [125]. Aşa sînt:

YF_3 [1885, 3302]

LnF_3 : Ln = Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu [3302]

$TbCl_3$ [998]; $EsCl_3$ (probabil) [1029]

$LnBr_3$: Ln = Nd, Sm [3274], Eu [2847]

β-$NpBr_3$ şi $AnBr_3$: An = Pu, Am [3274], Cm [126]

LnI_3 : Ln = La [124, 126, 3274], Ce [126, 2847], Pr [124, 2847], Nd[124, 126, 2847]

AnI_3 : An = U, Np, Am [3274], Pu [124, 126, 3274]

Alte halogenuri au numere de coordinaţie mai mari, de pildă LaF_3 conţine La cu N.C. = 11 (prismă trigonală+5) iar în $GdCl_3$, Gd are N.C. = 9 (prismă trigonală+3) [998].

Scanned with OKEN Scanner

Rețea de $PuBr_3$ are și BiF_3 [3280, 3302].

Coordinare trigonal prismatică +2 s-a găsit și în alte substanțe pentru metale, ca de pildă :

$M(OH)_2H_2O$: M = Sr [156, 206], Ba, Eu [206]

$Ln(OH)_2Cl$: Ln = La, Ce, Nd [1607], Pr, Gd [1607, 1613], Y [1613, 2959], Sm [1607, 1613, 2959]

$CaFe_2O_4$ și $Eu^{II}Eu^{III}_2O_4$ [2460].

În cei doi complecși din urmă calciul și europiul(II) au o simetrie de octacoordinare de tip prismă trigonală +2. Cu aceeași simetrie de coordinare au fost descriși compușii de toriu $Th(HCOO)_4 3H_2O$ [107] și $K_4[Th(SO_4)_4(H_2O)_4]$ [109].

Seleniura de tantal TaSe [322] a fost descrisă și ea cu o coordinare similară.

Prisma trigonală +2 s-a găsit și în structuri cu coordinanță variabilă ca Th_7S_{12} [917, 3278], Th_7Se_{12} [917], în care toriul are coordinanțele 8 și 9, încît formula de coordinație trebuie să fie $Th_3^{[8]}Th_4^{[9]}X_{12}^{[5]}$, coordinanța 9 fiind prismatic trigonală +3. În sulfura de gadoliniu Gd_2S_3 [2406] întîlnim coordinanța 7 (prismă trigonală +1) și 8 (prismă trigonală +2) $Gd^{[7]}Gd^{[8]}S_3^{[5]}$. În compusul Nb_7P_4 [2574] se găsește fosfor coordinat cu 7, 8 și 9 atomi de niobiu trigonal prismatic cu fețe pătratice piramidate (+1, +2 și +3).

Unele structuri antiprismatice distorsionate se găsesc mai aproape de prisma trigonală +2, de pildă la elementele cu simbolul subliniat din compușii :

$Li_4\underline{U}F_8$ [474]

$[\underline{Eu}(H_2O)_6Cl_2]Cl$ [262]

$\underline{Na_2}Zr[Si_6O_{12}(OH)_6]$ [1422]

$\underline{Rh_6}(CO)_{16}$ [693]

$\underline{Ba}MF_4$; M = Mn [1573, 1574]; Co [1574]

$[H_3N{-}NH_3]\ [\underline{Zr}F_6]$ [1629]

În următorii compuși în care calciul este octacoordinat, geometria de coordinare se apropie de prisma trigonală +2 ;

$\{Ca_6[Al(OH)_6]_2.24H_2O\}(SO_4)_3.2H_2O$ [2078],

în care coloanele cationice conțin calciul octacoordinat cu $4H_2O$ și 4OH din $Al(OH)_6$, în $CaMg(SiO_3)_2$ [3117] și în $Ca_2Mg_5[Si_8O_{22}(OH)_2]$ [3115].

Se pare că și în unii iodați coordinarea în formă de prismă trigonală +2 este mai potrivită decît descrierea antiprismatică, ca în $Ce(IO_3)_4 \cdot H_2O$ [730, 1416, 1417], $Pu(IO_3)_4$ [730] și $Zr(IO_3)_4$ [1719].

Într-un carbonat complex s-au determinat ca poliedri de coordinare atît prisma trigonală +2 (pentru atomii A) cît și poliedri cu 12 fețe triunghiulare și două fețe pătratice, cu 10 vîrfuri (pentru atomii B) : $A_3B_3(CO_3)_5$: A = Na, Ca (N.C. = 8), B = Ca, Sr, Ba, Ln (N.C. = 10) [3096].

Scanned with OKEN Scanner

Unii dintre β-dicetonaţii lantanidelor s-au descris a avea o geometrie de coordinare ce se poate considera ca o formă distorsionată fie a antiprismei tetragonale, fie cea a prismei trigonale+2, fie a dodecaedrului.

$(H_2O)_2Nd(acac)_3$ [118]
$(H_2O)_2Eu(acac)_3$ [1421]
$[H_2OPr(R,R'pdn)_3]_2$: R = $CF_2CF_2CF_3$, R' = $C(CH_3)_3$ [775]

O reţea topologic înrudită cu $PuBr_3$ este cea de FeB. În aceasta lanţuri în zig-zag de atomi de B sînt coordinaţi la atomii lanţului trigonal prismatic de Fe. Coordinanţa totală a borului este de 8 de simetrie trigonal prismatică+2, cum se vede din figura 119:

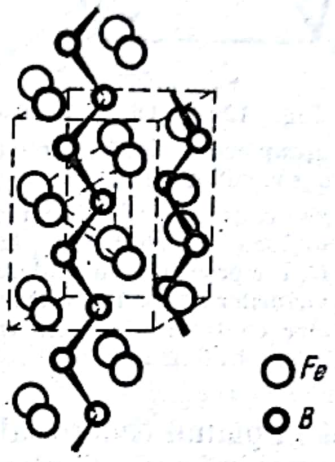


Fig. 119. — Schema structurii reţelei de FeB [3171].

Tabelul 20 redă aliajele de acest tip.

Printre aliajele lantanidelor cu 50% atomi de Cu, Ag sau Au, pe lîngă reţelele de tip CsCl se formează şi cea de FeB [864]. Înrudite cu această reţea sînt WBe şi MoB [1584], ca şi NbB, TaB, CrB [1586].

TABELUL 20

Compuşi de tip FeB (*B*27)

YNi	[238, 2157]	TiB	[759, 1581]
GdNi	[153]	MnB	[325, 2573]
DyNi	[153, 2157]	FeB	[325, 2573]
ThNi	[2157, 2287]	CoB	[325, 2573]
GdPt	[153]	ZrSi	[2157, 2287]
DyPt	[153]	ThSi	[1462]
CeCu	[860, 1720]	USi	[2287]
		PuSi	[2287]

2.5. OCTACOORDINANŢA DODECAEDRICĂ

Dodecaedrul cu feţele triunghiuri echilaterale se obţine prin deformarea prismei trigonale bipiramidate, ale cărei muchii egale ca lungime sînt articulate, dacă două vîrfuri de pe o diagonală a feţei pătratice se apropie la distanţă egală cu muchia. Vîrfurile *A* şi *B* ale pătratului sînt

echivalente. Dacă apropierea se face prin vîrfurile B de pildă, cele A, se depărtează şi pătratul se transformă în două triunghiuri echilaterale aşa cum rezultă din figura 120.

Dar dodecaedrul trigonal poate fi adus topologic în înrudire atît cu octaedrul cît şi cu cubul. Se ştie că în staniul α, metalic, atomii acestui element se găsesc hexacoordinaţi după un octaedru deformat, „încreţit"

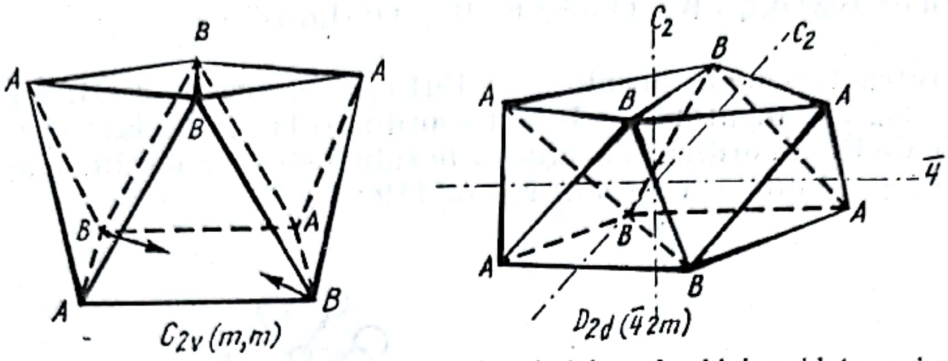


Fig. 120. — Distorsionarea prismei trigonale bipiramidate prin apropierea a două puncte (B) de la distanţa $l\sqrt{2}$, la distanţa l (aceea a muchiilor). Rezultă dodecaedrul trigonal cu toate feţele triunghiuri echilaterale. Elementele de simetrie sînt axa $\bar{4}$, ce trece prin mijlocul muchiilor de la vîrfurile adiacente A două axe binare C_2 reciproc perpendiculare ce trec prin cîte două muchii opuse ale vîrfurilor adiacente B. Două planuri de oglindire reciproc perpendiculare conţin fiecare cîte trei muchii, $BAAB$, ceea ce denotă că muchiile dintre vîrfurile A sînt şi ele perpendiculare una pe alta.

prin aceea că în planul ecuatorial atomii vecini nu se găsesc într-un plan, la colţurile unui pătrat, ci alternativ deasupra şi dedesubtul acestuia. Figura 121 arată cum octaedrul se poate deforma pentru a deveni încreţit şi apoi prin dedublarea în continuare a două vîrfuri opuse — de pe verticală — în sensul săgeţilor, transformarea în dodecaedru trigonal.

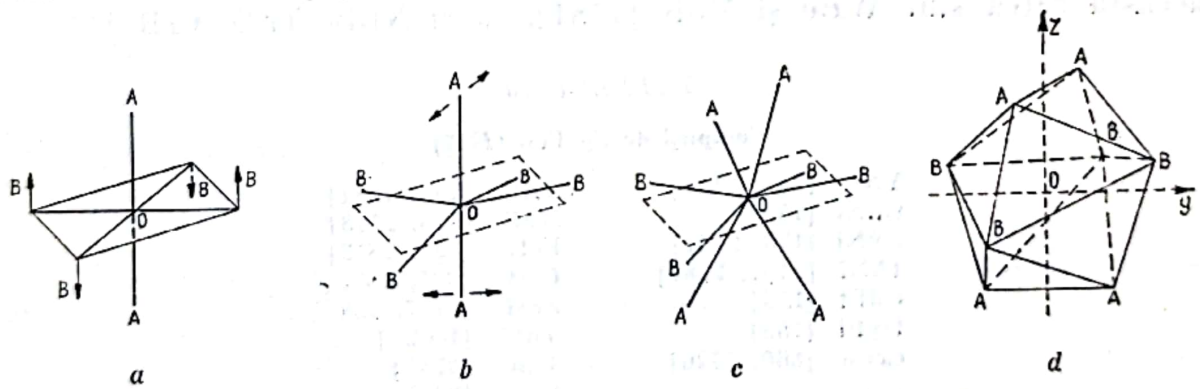


Fig. 121. — Corelarea topologică dintre octaedru şi dodecaedru.

a — Schema coordinării octaedrice; *b* — Octaedrul „încreţit" ca formă de coordinare a atomilor în Sn alb, în urma deplasării atomilor B după săgeţile din fig. 121 *a*; *c* — Orientarea dodecaedrică formată prin dedublarea vîrfurilor A în sensul săgeţilor din fig. 121 *b*; *d* — Conturul dodecaedrului de coordinare. În această reprezentare axa principală $\bar{4}$ este axa Oz.

Dacă considerăm cubul ca poliedru de referinţă pentru deformarea dodecaedrică atunci, transformarea celor 6 feţe pătratice ale acestuia în 12 feţe triunghiulare echilaterale are loc dacă cîte o diagonală pătratică

se micşorează la distanţa egală cu muchiile cubului. O asemenea distorsiune, cum am văzut, duce la tetraedrul tetrapiramidat (cu 4 tetraedri de egală mărime cu cel central) după cum s-a arătat în figura 81, p. 137. O altă distorsiune ce duce la dodecaedru are loc dacă considerăm *diferit* cele 6 diagonale ale feţelor pătratice, şi anume aşa ca să nu fie concurente cîte trei la 4 vîrfuri ale cubului ci aşa cum se vede din figura 122, în cele două variante:

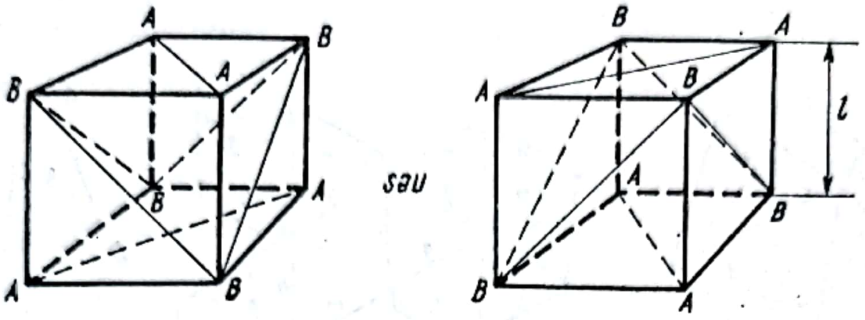


Fig. 122. — Poziţia diagonalelor pe feţele pătratice ale unui cub care prin deformare duce la dodecaedru. Scurtarea diagonalelor de la $l\sqrt{2}$ la l duce la dodecaedrul trigonal echilateral ceea ce înseamnă apropierea vîrfurilor AA şi BB dacă cubul cu muchiile AB este conceput cu articulaţii în vîrfurile lui.

Să observăm cîteva caracteristici importante în cursul deformării pînă la dodecaedrul echilateral. Este evident că ne putem imagina o infinitate de dodecaedri cu feţe triunghiuri isoscele dacă distanţele AA şi BB sînt mai mici ca $l\sqrt{2}$ dar mai mari ca l. De asemenea se pot ivi în practică adesea *dodecaedri deformaţi* cu feţe triunghiulare, unele chiar scalene, cum se va vedea mai departe. Să considerăm însă ca poliedru de referinţă, dodecaedrul trigonal echilateral. Figura 123 arată cubul şi dodecaedrul trigonal echilateral ca extreme ale unor dodecaedri intermediari cu feţele triunghiuri isoscele.

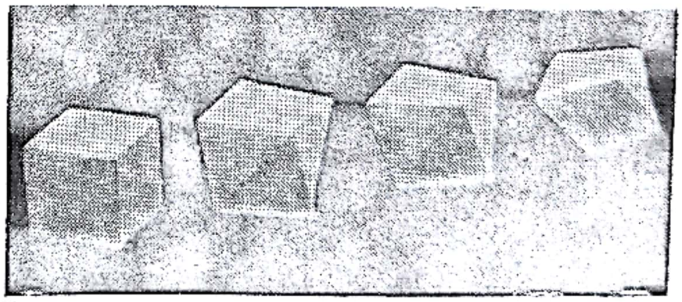


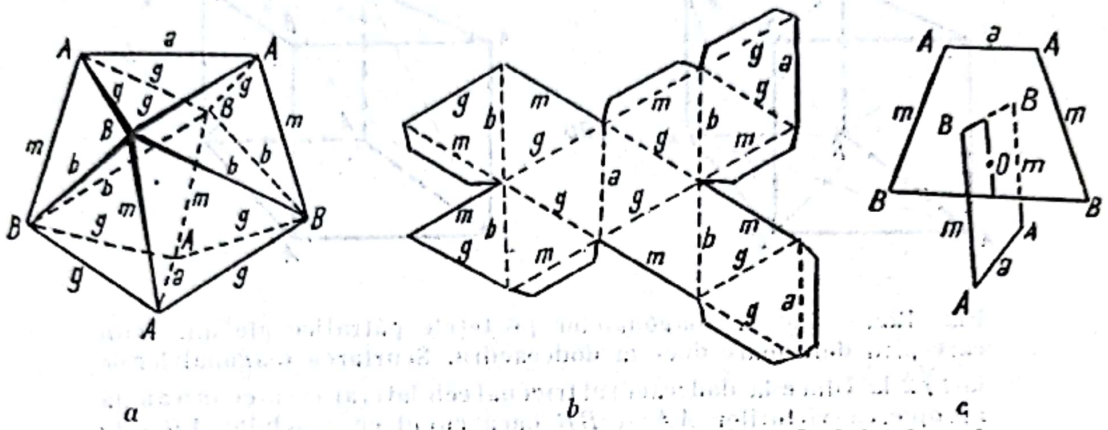
Fig. 123. — Metamorfoza cubului în dodecaedrul trigonal echilateral. Se observă îndepărtarea vîrfurilor A.

Să mai observăm că vîrfurile A şi B diferă între ele prin numărul de muchii concurente. Vîrfurile A — mai depărtate de centrul poliedrului — — se află la unirea a 4 muchii (trei iniţiale ale cubului şi o diagonală), iar vîrfurile B — situate mai aproape de centru — unesc cîte 5 muchii (trei iniţiale ale cubului şi două diagonale).

La rîndul lor, muchiile se deosebesc în raport cu elementele de simetrie pe care le posedă dodecaedrul. Deşi egale ca lungime, în dodecaedrul trigonal echilateral, ele sînt distincte fiind de patru feluri. Notaţiile intro-

duse de J. L. Hoard şi colab. [1342] au azi o mare circulaţie în literatura chimică. Figura 124 arată aceste notaţii, desfăşurata dodecaedrului trigonal echilateral precum şi o reprezentare schematică.

După cum se vede, dodecaedrul are două muchii a ce unesc vîrfurile A adiacente, patru muchii b, ce leagă cîte două vîrfuri B adiacente, patru muchii m sînt comune la cîte două vîrfuri AB şi 8 muchii g comune tot la cîte 2 vîrfuri AB. În vîrfurile A se întîlnesc cîte o muchie a şi m şi cîte două g, iar vîrfurile B reunesc două muchii b două muchii g şi o muchie m.



a *b* *c*

Fig. 124. — Notaţiile Hoard [1342] ale muchiilor dodecaedrului trigonal.

a — Vedere perspectivică; *b* — Desfăşurata dodecaedrului; *c* — Reprezentarea schematică a dodecaedrului, prin două trapeze isoscele, puţin întrepătrunse şi reciproc perpendiculare.

Folosind aceste notaţii putem da o nouă definiţie cubului (vezi fig. 122) şi anume cubul este un dodecaedru cu feţe triunghiuri isoscele în care muchiile a şi b sînt egale cu $l\sqrt{2}$ iar muchiile m şi g au lungimea l. Cîte două tringhiuri isoscele formează feţele pătratice ale cubului.

Aceste notaţii sînt de cea mai mare importanţă pentru descrierea simplă a chelatizării dodecaedrice, precum şi a înlănţuirii dodecaedrilor în reţelele tridimensionale.

În literatură numele acestui poliedru are multe sinonime. Astfel, denumirea de dodecaedru introdusă de Hoard [1339], general utilizată astăzi, are sinonime ca: bisfenoid dublat [2915], dis-bisfenoid [3161], octaverticon [1665], sau dodecaedru tetragonal (ca aparţinînd *sistemului* tetragonal) [731]. De asemenea numeroase modele ale dodecaedrului ca poliedru de coordinare, au fost elaborate: modelul sferelor incompresibile, modelul celui mai favorabil dodecaedru, sau modelul dodecaedric conceput pe baza hibridizării ivite la generatorul de complex. Toate aceste modele au dezavantajul că sînt mai mult sau mai puţin arbitrare, iar formele concrete ale coordinării dodecaedrice adesea diferă considerabil de ele. Acesta a fost motivul pentru care am căutat să găsim proprietăţile geometrice ale poliedrului cu toate feţele triunghiuri echilaterale, ca poliedru unic de referinţă. Toate formele dodecaedrice de referinţă din literatură sînt concepute fără a avea toate feţele triunghiulare echivalente şi echilaterale.

Modelul dodecaedrului trigonal echilateral este justificat, cu atît mai mult cu cît liganzii — consideraţi sferici — ar fi „în contact direct" la distanţa constantă a razelor van der Waals ce le corespund.

2.5.1. UNELE RELAȚII GEOMETRICE ÎN DODECAEDRUL TRIGONAL ECHILATERAL

Dacă considerăm modelul sferelor incompresibile pentru atomii liganzilor, atunci diametrele acestora ar corespunde lungimii l a muchiilor dodecaedrului. Să ne propunem a calcula rapoartele razelor între generatorul de complex și liganzi, așa cum am procedat și la poliedrii precedenți. Pentru aceasta trebuie să exprimăm numeric, în funcție de l, axele dodecaedrului și distanțele la vîrfurile A și B ale acestuia [2325].

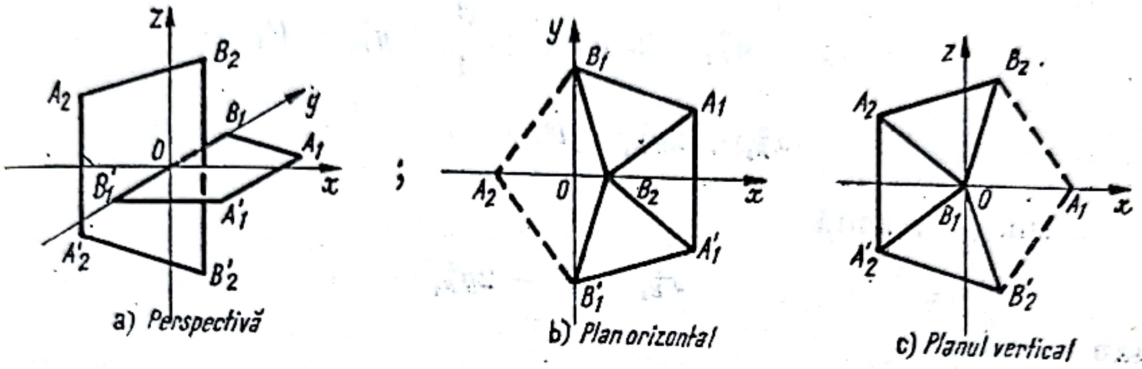


Fig. 125. — Alegerea axelor de coordonate pentru calculul distanțelor de la centrul poliedrului la vîrfuri în funcție de lungimea muchiei l.

a — Reprezentare perspectivică a vîrfurilor dodecaedrului; *b* — Planul xOy ce conține vîrfurile $B_1A_1A'_1B'_1$ ale dodecaedrului ca vîrfuri ale unui trapez isoscel; *c* — Planul xOz ce conține vîrfurile $B_2A_2A'_2B'_2$ ale dodecaedrului ca vîrfuri la cel de-al doilea trapez isoscel, egal ca mărime cu primul. Liniile punctate sînt înălțimi în cîte două fețe triunghiulare adiacente. Aceste înălțimi sînt conținute în planul respectiv.

Alegerea axelor de coordinate este cea mai convenabilă dacă le plasăm pe acestea în planurile de simetrie ale dodecaedrului iar originea O să fie aleasă nu în centrul de greutate al poliedrului ci în mijlocul laturii mari a trapezului $B_1A_1A'_1B'_1$, cel de-al doilea trapez fiind format de $B_2A_2A'_2B'_2$ perpendicular pe primul, așa cum se vede din figura 125.

Din cele opt vîrfuri numai trei trebuie determinate, deoarece celelalte se deduc din acestea pe considerente de simetrie. Aceste trei vîrfuri sînt:

$$A_1 \text{ de coordinate } x_{A_1},\ \frac{l}{2},\ 0 \qquad \overline{A_1A'_1} = \overline{A_1B_1} = \overline{A'_1B'_1} = l,$$

$$B_1 \text{ „ } \text{ „ } 0,\ y_{B_1},\ 0 \qquad \overline{A_2A'_2} = \overline{A_2B_2} = \overline{A'_2B'_2} = l,$$

$$B_2 \text{ „ } \text{ „ } x_{B_2},\ 0,\ y_{B_1} \qquad \overline{A_1B_2} = \overline{B_1B_2} = l,$$

l fiind muchia dodecaedrului. Exprimăm acum analitic egalitatea muchiilor:

$$\overline{A_1B_1}^2 = l^2 = x_{A_1}^2 + \left(y_{B_1} - \frac{l}{2}\right)^2, \qquad (1)$$

$$\overline{A_1B_2}^2 = l^2 = (x_{A_1} - x_{B_2})^2 + \left(\frac{l}{2}\right)^2 + y_{B_1}^2, \tag{2}$$

$$\overline{B_1B_2}^2 = l^2 = x_{B_2}^2 + y_{B_1}^2 + y_{B_1}^2 \tag{3}$$

Dezvoltînd aceste ecuaţii rezultă

$$x_{A_1}^2 + y_{B_1}^2 - ly_{B_1} + \frac{l^2}{4} = l^2, \tag{4}$$

$$x_{A_1}^2 + x_{B_2}^2 - 2x_{A_1}x_{B_2} + \frac{l^2}{4} + y_{B_1}^2 = l^2, \tag{5}$$

$$x_{B_2}^2 + 2y_{B_1}^2 = l^2. \tag{6}$$

Din (6) rezultă

$$x_{B_2}^2 = l^2 - 2y_{B_1}^2$$

sau

$$x_{B_2} = \sqrt{l^2 - 2y_{B_1}^2}$$

care se înlocuieşte în (5)

$$x_{A_1}^2 + l^2 - 2y_{B_1}^2 - 2x_{A_1}\sqrt{l^2 - 2y_{B_1}^2} + \frac{l^2}{4} + y_{B_1}^2 = l^2$$

şi se obţine

$$x_{A_1}^2 - y_{B_1}^2 + \frac{l^2}{4} = 2x_{A_1}\sqrt{l^2 - 2y_{B_1}^2}. \tag{7}$$

Ridicînd la pătrat ecuaţia (7) şi ordonînd termenii rezultă

$$x_{A_1}^4 + y_{B_1}^4 + 6x_{A_1}^2y_{B_1}^2 - 4l^2x_{A_1}^2 + \frac{l^2}{2}(x_{A_1}^2 - y_{B_1}^2) + \frac{l^4}{16} = 0, \tag{8}$$

care, împreună cu ecuaţia (4) formează un sistem de două ecuaţii cu două necunoscute. Din ecuaţia (4) se găseşte valoarea pentru $x_{A_1}^2$

$$x_{A_1}^2 = -y_{B_1}^2 + ly_{B_1} + \frac{3l^2}{4}. \tag{9}$$

Ridicată la pătrat, ecuaţia (9) dă valoarea lui $x_{A_1}^4$:

$$x_{A_1}^4 = y_{B_1}^4 + l^2y_{B_1}^2 + \frac{9l^4}{16} - 2ly_{B_1}^3 - \frac{3l^2y_{B_1}^2}{2} + \frac{3l^3y_{B_1}}{2}. \tag{10}$$

Scanned with OKEN Scanner

Înlocuind valoarea lui $x^2_{A_1}$ din ecuaţia (9) şi a lui $x^4_{A_1}$ din (10) în ecuaţia (8) şi ordonînd termenii rezultă ecuaţia de gradul patru în y_{B_1}:

$$4y^4_{B_1} - 4ly^3_{B_1} - 7l^2y^2_{B_1} + 2l^3y_{B_1} + 2l^4 = 0. \tag{11}$$

Luînd muchia dodecaedrului egală cu unitatea, $l = 1$, s-a calculat soluţia pozitivă a acestei ecuaţii prin încercări succesive, rezultînd coordinata pentru y_{B_1}

$$y_{B_1} = 0{,}6446.$$

Din ecuaţia (4), dacă $l = 1$, se obţine cea de-a doua coordinată x_{A_1}

$$x^2_{A_1} = 1 - \frac{1}{4} + y_{B_1} - y^2_{B_1} = \frac{3}{4} + y_{B_1} - y^2_{B_1}. \tag{12}$$

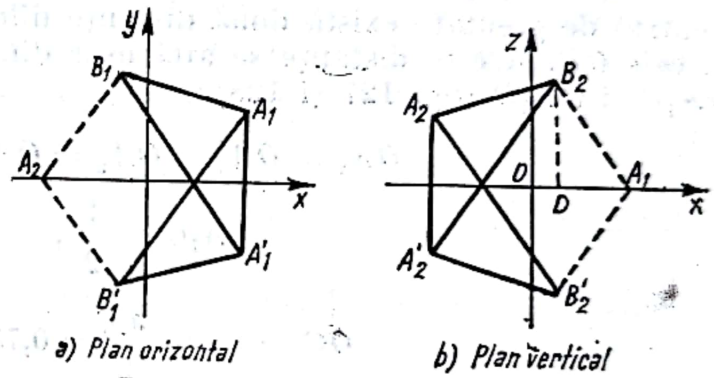


Fig. 126. — Axele de coordinate, cîte două definind cele două planuri de oglindire şi trecînd prin centrul de greutate al dodecaedrului. Se observă că noua origine este deplasată cu valoarea $x_{B_2}/2$ adică cu 0,2055 dacă $l = 1$.

Înlocuind în (12) valoarea numerică a lui y_{B_1}, găsim valoarea pentru x_{A_1}

$$x_{A_1} = 0{,}9894.$$

Din ecuaţia (6) rezultă cea de-a treia coordinată pentru x_{B_2}, dacă $l = 1$ şi $y_{B_1} = 0{,}6446$:

$$x^2_{B_2} = l^2 - 2y^2_{B_1} = 1 - 2y^2_{B_1},$$

$$x_{B_2} = 0{,}4110.$$

Cunoscînd aceste trei coordinate, toate vîrfurile dodecaedrului sînt determinate. Pentru a afla distanţele de la centru la vîrfurile A, d_A, sau la cele B, d_B, luăm acum axele în mod convenabil, cu originea în centrul de greutate al poliedrului, cum este arătat în figura 126 *a* şi *b*.

Deplasarea originii axelor de coordinate trebuie făcută cu $x_{B_2}/2$ pentru a se confunda cu centrul de greutate al dodecaedrului. În aceste condiţii coordinatele vîrfurilor sînt :

$$A_1\left[x_{A_1} - \frac{x_{B_2}}{2}, \frac{1}{2}, 0\right]\ ;\ B_1\left[-\frac{x_{B_2}}{2}, y_{B_1}, 0\right],$$

$$A_1'\left[x_{A_1}-\frac{x_{B_2}}{2},\ -\frac{1}{2},\ 0\right];\quad B_1'\left[-\frac{x_{B_2}}{2},\ -y_{B_1},\ 0\right],$$

$$A_2\left[-\left(x_{A_1}-\frac{x_{B_2}}{2}\right),\ 0,\ \frac{1}{2}\right];\quad B_2\left[\frac{x_{B_2}}{2},\ 0,\ y_{B_1}\right],$$

$$A_2'\left[-\left(x_{A_1}-\frac{x_{B_2}}{2}\right),\ 0,\ -\frac{1}{2}\right];\quad B_2'\left[\frac{x_{B_2}}{2},\ 0,\ -y_{B_1}\right].$$

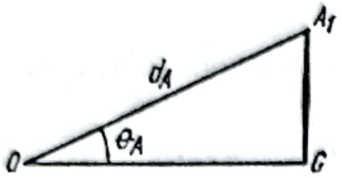


Fig. 127. — Distanța de la centrul dodecaedrului la vîrful A este d_A și unghiul cu axa $\bar{4}$ este θ_A.

Se observă atît simetria din aceste coordinate cît și faptul că de la centrul de greutate există două distanțe diferite și anume distanțele OA și cele OB. Aceste distanțe se află ușor din triunghiurile dreptunghice OA_1C și OB_2D (fig. 127 și 128):

$$OA_1 = OA_1' = OA_2 = OA_2' = d_A,$$

$$A_1C = \frac{1}{2},$$

$$OC = x_{A_1} - \frac{x_{B_2}}{2} = 0{,}7839,$$

$$d_A = \sqrt{\left(x_{A_1}-\frac{x_{B_2}}{2}\right)^2+\frac{1}{4}} = \sqrt{\left((0{,}9894-\frac{0{,}4110}{2}\right)^2+\frac{1}{4}} = \mathbf{0{,}9297};$$

$$OB_2 = OB_2' = OB_1 = OB_1' = d_B,$$

$$B_2D = y_{B_2} = 0{,}6446,$$

$$OD = \frac{x_{B_2}}{2} = 0{,}2055,$$

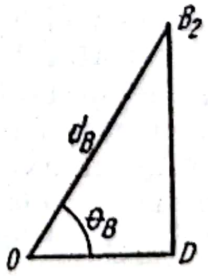


Fig. 128. — Distanța de la centrul dodecaedrului la vîrful B este d_B și unghiul cu axa $\bar{4}$ este θ_B.

$$d_B = \sqrt{y_{B_2}^2+\left(\frac{x_{B_2}}{2}\right)^2} = \sqrt{(0{,}6446)^2-(0{,}2055)^2} = \mathbf{0{,}6765}.$$

Scanned with OKEN Scanner

În baza acestor distanțe putem calcula *raporturile de raze*, considerînd raza atomică a ligandului $R = 0{,}5$, o jumătate din lungimea muchiei. Obținem două rapoarte considerînd cele două distanțe de la centru la vîrfurile A sau B:

$$\frac{r_A}{R} = \frac{d_A - 0{,}5}{0{,}5} = \frac{0{,}9297 - 0{,}5}{0{,}5} = \mathbf{0{,}8594}$$

și

$$\frac{r_B}{R} = \frac{d_B - 0{,}5}{0{,}5} = \frac{0{,}6765 - 0{,}5}{0{,}5} = \mathbf{0{,}3530}.$$

Un asemenea rezultat arată că în cazul în care atomii liganzilor egali între ei se coordinează în număr de 8, dodecaedric, în jurul unui generator de complex, acesta trebuie să adopte o formă nu sferică ci elipsoidală de rotație. Ținînd seama de efectul Jahn-Teller, o asemenea „deformare" a ionului central nu trebuie exclusă. Modelul sferelor incompresibile ar fi deci compatibil cu un ion central deformat prin alungire spre vîrfurile A ale dodecaedrului echilateral.

Din datele metrice ale dodecaedrului, obținute mai înainte, se pot calcula axele acestuia și unghiurile pe care le fac axele cu direcțiile de la centru spre vîrfuri.

Axa mare a dodecaedrului ($\bar{4}$) cu muchia $l=1$ este (v. p. 176 fig. 127)

$$2\overline{OC} = 2\left(x_{A_1} - \frac{x_{B_2}}{2}\right) = 2x_{A_1} - x_{B_2} = 1{,}9788 - 0{,}4110 = \mathbf{1{,}5678}.$$

Cele două axe binare C_2, perpendiculare reciproc, sînt egale ca lungime cu muchia pătratului ce se proiectează pe un plan perpendicular pe axa $\bar{4}$ din muchiile b ale dodecaedrului. Aceste muchii urmează un patrulater strîmb în spațiu așa cum se observă și din figura 129 în care axele de coordinate sînt luate ca în figura 126.

Din figură se vede că

$$\left(\frac{l_p}{2}\right)^2 = \left(\frac{1}{2}\right)^2 - \left(\frac{x_{B_2}}{2}\right)^2$$

sau

$$l_p = 1 - \sqrt{(0{,}4110)^2} = \mathbf{0{,}9116} \text{ (lungimea axelor } C_2).$$

Verificarea se poate face din triunghiul $OO'B_1^*$ unde

$$OO' = O'B_1^* = \frac{l_p}{2},$$

iar diagonala pătratului, d_p, este :

$$d_p = 2\sqrt{2\left(\frac{l_p}{2}\right)^2} = 1{,}2892 = 2y_{B_1}.$$

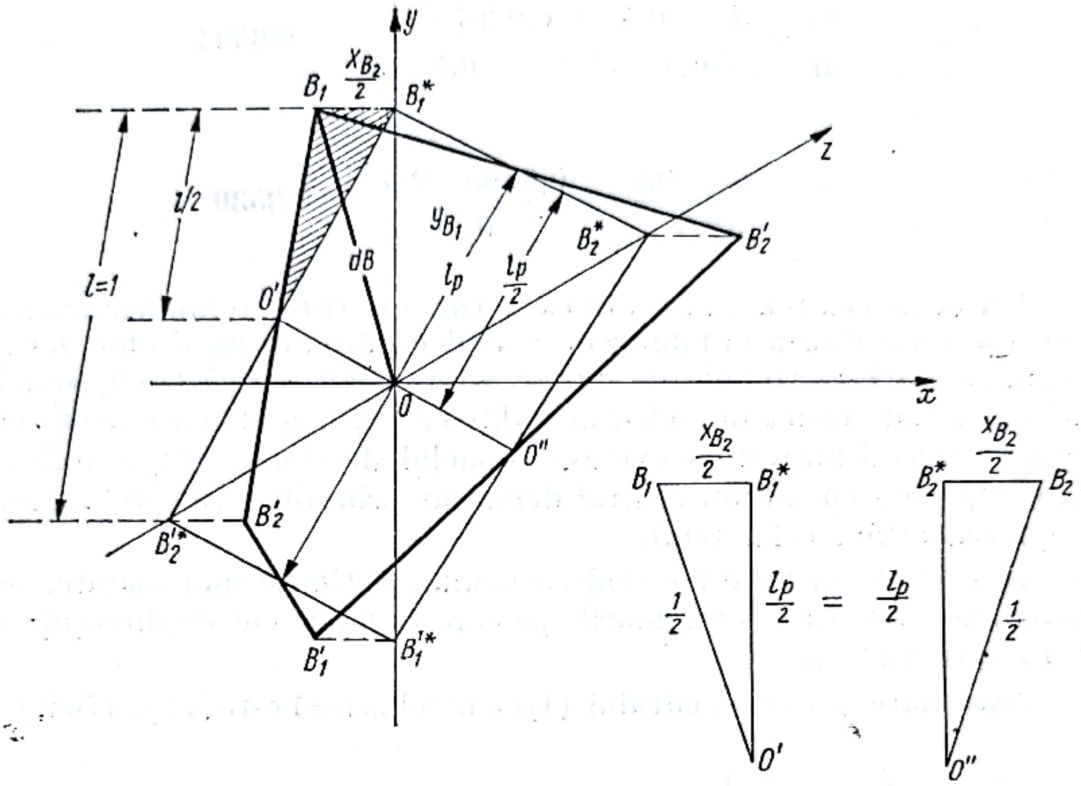


Fig. 129. — Proiecția celor 4 muchii b ale dodecaedrului pe planul yOz, ca un pătrat cu laturile l cuprinse între punctele $B_1^*B_2^*B_1'^*B_2'^*$. Triunghiul haşurat $O'B_1B_1^*$ permite calcularea laturii pătratului l_p egală ca lungime cu axele C_2 ale dodecaedrului. Planul acestui triunghi este paralel cu axa Ox şi planul pătratului e perpendicular pe axa Ox.

Se pot calcula cu uşurinţă şi unghiurile pe care le fac d_A şi d_B cu axa principală $\bar{4}$. Din figura 126 şi p. 176 se observă că :

$$\operatorname{tg}\theta_A = \frac{A_1C}{OC} = \frac{0{,}5}{0{,}7839} = 0{,}6378,$$

de unde rezultă

$$\theta_A = 32°32'$$

şi

$$\operatorname{tg}\theta_B = \frac{B_2D}{OD} = \frac{y_{B_1}}{\frac{x_{B_2}}{2}} = \frac{0{,}6446}{0{,}2055} = 3{,}1367$$

şi deci

$$\theta_B = 72°19'.$$

Scanned with OKEN Scanner

Rezumînd datele geometrice ale dodecaedrului trigonal echilateral, avem următoarele (v. fig. 124); 12 feţe triunghiuri echilaterale : 4 triunghiuri cu muchiile *agg*, 8 triunghiuri cu muchiile *bgm*, 18 muchii egale cu unitatea ($l = 1$) :

2 muncii a,
4 „ b,
8 „ g,
4 „ m,

1 axă mare — axa de simetrie $\bar{4} - (Oz)$ de lungime 1,5678 şi
2 axe mici — axele de simetrie $C_2 - (\perp Oz)$ de „ 0,9116,
4 vîrfuri A — mai depărtate — avînd distanţa d_A 0,9297,
4 vîrfuri B — mai apropiate — avînd distanţa d_B 0,6765,
4 unghiuri ($<90°$) $\theta_A(\widehat{AOZ})$ de cîte 32°32′ şi
4 unghiuri ($<90°$) $\theta_B(\widehat{BOZ})$ de cîte 72°19′;

8 sfere egale şi tangente între ele dau rapoartele cu un generator de complex elipsoidal de rotaţie

$$\frac{r_A}{R} = 0{,}8594 \text{ şi } \frac{r_B}{R} = 0{,}3530.$$

Vîrfurile B ale dodecaedrului trigonal echilateral sînt plasate cu un raport de coordinare după modelul sferelor incompresibile între cel tetraedric (0,225) şi octaedric (0,414), iar vîrfurile A între cel cubic (0,732) şi aranjamentul compact (1,000).

Este interesant să comparăm datele obţinute cu cele oferite pentru dodecaedrul conceput pe baza modelului sferelor incompresibile atît pentru cei 8 atomi ai liganzilor, cît *şi pentru generatorul de complex*. De asemenea s-a conceput un model al „dodecaedrului celui mai favorabil". Asemenea modele impun însă restricţii, de pildă ca atomii liganzilor să fie ai elementelor din perioada a doua, sau ca generatorul de complex să fie liber de electroni (probabil d) de nelegătură [1342].

Cîteva date comparative privind muchiile şi unghiurile în aceşti dodecaedri sînt arătate în tabelul 21.

TABELUL 21

Muchii şi unghiuri în diverşi dodecaedri

	θ_A	θ_B	
1. Modelul calculat pentru hibridizarea d^4sp^3	34°33′	72°47′	[2430]
2. Modelul sferelor incompresibile, $d_A = d_B$; $a = m = g = 1$ şi $b = 1{,}25$	36°54′	69°30′	[1342]
3. Modelul, „cel mai favorabil" $d_A/d_B = 1{,}03$; $a = m = 1$, $g = 1{,}06$ şi $b = 1{,}27$	35°12′	73°30′	[1341, 1342]
4. Modelul echilateral $d_A/d_B = 1{,}37$; $a = m = b = g = 1$	32°32′	72°19′	[2325]

Scanned with OKEN Scanner

Din cei 5 orbitali d ai unui generator de complex orbitalul cel mai stabil se poate considera d_{xy} într-un cîmp dodecaedric de liganzi, acest orbital se ia de obicei ca pur neimplicat în hibridizarea d^4sp^3 [2452]. Plasarea acestui orbital în dodecaedrul cu axa principală $\bar{4}$ ca axă Oy și cu vîrfurile $BAAB$ aflate în planele bisectoare dintre axele Oy și Oz și care se intersectează după axa Oy, se arată în figura 130.

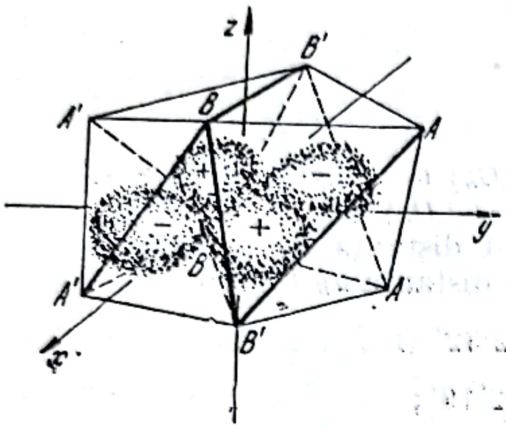


Fig. 130. — Poziția orbitalului d_{xy} într-un dodecaedru cu axa Oy ca axă principală și cu vîrfurile $BAAB$ în planul bisector yOz iar cu vîrfurile $B'A'A'B'$ în celălalt plan bisector yOz perpendicular pe primul. Axele de simetrie C_2 sînt axele Ox și Oz.

Deși considerațiile teoretice s-au făcut pentru a se interpreta stările de minimă energie în simetria dodecaedrică de coordinare [1763] ce au putut fi deduse chiar din interpretări electrostatice simple [1083, 1084] elaborîndu-se modele atomice „precise" [1377], totuși o concordanță mai bună între prevederile teoriei și datele structurale se obține dacă se face abstracție de modelul sferelor incompresibile [1564].

Stereoizomerii prevăzuți teoretic pentru coordinarea dodecaedrică (de pildă în cazul tetrakis-chelaților) [1895] nu s-au putut izola experimental. S-a recunoscut tot mai clar că tranziția de la dodecaedru la antiprismă și invers se face cu mare ușurință [262, 415, 416, 1794, 1795, 2251]. Nerigiditatea acestor forme de octacoordinare se datorește unei energii de activare deosebit de mici pe de o parte, iar pe de alta, diferența energetică între cele două geometrii de octacoordinare este de asemenea mică (mai mică de 1 kcal/mol). De aceea se vorbește de „ambimorfism" [2251] sau de „cadru mobil" sau „flexifram" în aceste situații [415, 1794].

Poate nicăeri în chimie nu se potrivește mai bine atributul de „cameleon anorganic" pentru coordinanță [1378] ca în cazul complecșilor octacoordinați cu referire la geometria de coordinare.

Unii hexaacvo-dicloro-complecși sînt descriși ca antiprismatici distorsionați care în același timp pot fi priviți și ca prismatici-trigonali+2 sau dodecaedrici, ca de pildă:

$[Eu(H_2O)_6Cl_2]Cl$ [262] și $[M(H_2O)_6Cl_2]Cl$: M = Nd, Sm, Pu [1794, 1903]; M = Gd [1903].

Anionul octaciano-molibdat, cunoscut de multă vreme [483, 485, 596, 2516], conține în sărurile solide ale sale, molibdenul coordinat dodecaedric [1052, 1082, 1279, 1334, 1339, 1571, 1638, 1816, 2202, 2252, 2619]. După dizolvare, datorită nerigidității [2108] își schimbă simetria trecînd în coordinare antiprismatică [402, 1279, 1334, 1571, 1637, 1638, 2202, 2252, 2253, 2866, 2867]. Asemănător se comportă și analogii wolframului [1279, 2252, 2253, 2619]. Se pare că interpretarea unor spectre electro-

Scanned with OKEN Scanner

nice în favoarea coordinării dodecaedrice în soluţie a ionului octacianomolibdat [266, 267, 268] nu găseşte suport experimental prin alte mijloace de investigare.

Aceeaşi coordinare dodecaedrică s-a găsit şi în ciano-compuşi mai deosebiţi, ca

$$[(CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2)_4N]_3[Mo(CN_8)] \qquad [691],$$

în care anionul dodecaedric este de simetrie mai joasă, D_2, sau în ciano-izonitrilii izomorfi de molibden şi wolfram:

$$M(CN)_4(CNCH_3)_4 : M = Mo, W \ [532].$$

Determinarea mai precisă a structurii clorurii de „zirconil" a arătat că simetria de coordinare în tetramerul:

$$[Zr(OH)_2(H_2O)_4]_4^{8\oplus} \ [1860]$$

este pentru zirconiu mai degrabă cea dodecaedrică, D_{2d}, decît antiprismatică, D_{4d}. Aceeaşi concluzie se desprinde şi la cercetarea monohidraţilor oxalaţilor de potasiu şi de rubidiu:

$$M_2C_2O_4.H_2O : M = K \ [2291], Rb \ [2290, 2291].$$

2.5.2. COMPLECŞI CHELATICI MONONUCLEARI DODECAEDRICI

Dacă cianura este pînă în prezent singurul ligand monodentat care poate genera cu molibden şi wolfram complecşi dodecaedrici izolaţi în reţelele ce le formează asemenea săruri, în schimb complecşi chelatici cu liganzi bi- şi polidentaţi sînt foarte numeroşi. În general halogenii funcţionează ca liganzi de punte producînd polimerizare, cum se va vedea mai departe. Se cunosc însă complecşi mononucleari ai unor tetrahalogenuri metalice care pot adiţiona liganzi bidentaţi — cîte 2 moli la un mol tetrahalogenură — rezultînd simetrii dodecaedrice de coordinare prin liganzi monodentaţi — atomii de halogen — şi prin liganzi generatori de inele chelatice. Asemenea liganzi sînt *o*-fenilen-bis-(dimetil-fosfina) şi *o*-fenilen-bis-(dimetil-arsina). Atomii de halogen ocupă vîrfurile B ale dodecaedrului de coordinare iar atomii de fosfor, respectiv de arsen, închid inelele chelatice prin vîrfurile A, cu includerea în inele a muchiilor a ale poliedrului, după cum se vede în figura 131.

Asemenea complecşi s-au obţinut de la tetraclorura şi tetrabromura de titan cu *o*-fenilen-bis-(dimetil-fosfină):

$$[diphos]_2TiX_4 : X = Cl, Br \ [625]$$

iar cu *o*-fenilen-bis-(dimetil-arsina), notată cu [diars] în formulele următoare, s-au obţinut bis-chelaţii următori;

$MCl_42[diars]$: M = Ti, Zr, Hf [620, 622, 623, 624, 626], V [622, 624, 626], Nb [622, 623, 626, 774], W, Tc, Re [622], Ta, U [744].

$MBr_42[diars]$: M = Ti [622, 623, 624, 626], Zr, Hf [621, 622, 623, 626], Nb [622, 623, 626, 774], Re [622];

$MI_42[diars]$: M = Nb [622, 774].

Unele halogenuri de niobiu (IV) formează şi cu *o*-fenilen-bis-(dietil-arsina) complecşi dodecaedrici similari :

$[dietars]_2NbX_4$: X = Cl, Br [774].

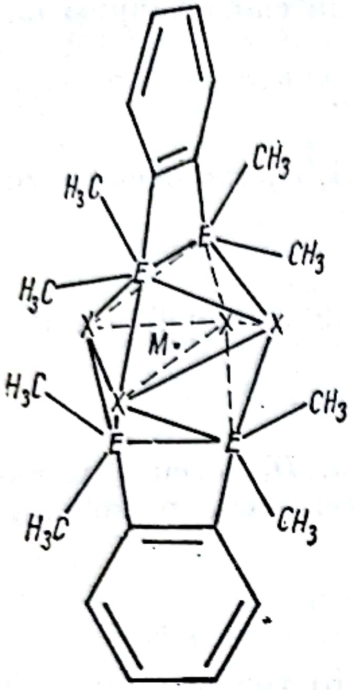


Fig. 131. — Închiderea inelelor chelatice pentaatomice prin coordinarea la MX_4 a doi liganzi bidentaţi asigurînd prin vîrfurile *A*, o simetrie dodecaedrică de coordinare.

S-au preparat compuşi în care bis-chelatul dodecaedric nu este neutru, ci cationic : $\{TcCl_4 2[diars]\}^{\oplus}$ [945, 946], $\{ReCl_4 2[diars]\}^{\oplus}$ [946, 947], $\{ReBr_4 2[diars]\}^{\oplus}$ [945, 946].

Cei mai numeroşi complecşi dodecaedrici individuali, mononucleari, îi generează liganzii bidentaţi, în tetrakis-chelaţi. Se cunosc tetrakis-chelaţi dodecaedrici cu inele chelatice de 3, 4, 5 şi 6 atomi, inclusiv atomul central. În cele ce urmează se trec în revistă acei tetrakis-chelaţi dodecaedrici a căror structură se cunoaşte.

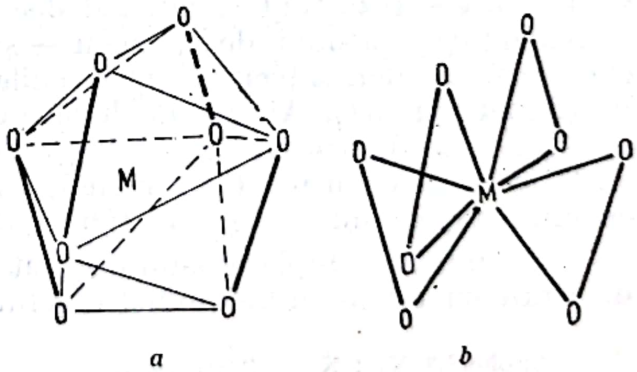


Fig. 132. — Coordinarea a patru anioni peroxidici în jurul ionului central M.

a — Implicarea muchiilor *m* în inelele chelatice ; *b* — Realizarea legăturilor cu generatorul de complex cu formarea a patru inele triatomice.

2.5.2.1. Tetrakis-chelaţi dodecaedrici cu inele triatomice. Inele chelatice triatomice închide ionul peroxidic $O_2^{2\ominus}$ cu generatorul de complex, implicînd în aceste inele cele patru muchii *m* ale dodecaedrului după schema din figura 132.

Astfel de tetrakis-peroxizi anionici se cunosc în numeroase săruri. Astfel :

— anionul tetraperoxo-cromat(V) : $[Cr(-O-O-)_4]^{3\ominus}$ [1051, 1184, 1186, 2486, 2503, 3005] în sarea de tripotasiu $K_3Cr(O_2)_4$ [2502, 2895,

2913, 2944] şi în sarea de crom(III) din „acidul percromic", sau „peroxocromic" albastru $Cr[Cr(O_2)_4]$ (2434];

— anionul tetraperoxo-molibdat(VI) $[Mo(-O-O-)_4]^{2\ominus}$ [1185, 1631, 2896] în sărurile $Na_2Mo(O_2)_4xH_2O$ [1621], $K_2Mo(O_2)_4$ [1109,2523, 2899], $K_2H_2Mo(O_2)_4$ (?) [1109, 1979], $[Zn(NH_3)_4][Mo(O_2)_4]$ [2523, 2898, 2899];

— anionul tetraperoxo-wolframat(VI) $[W(-O-O-)_4]^{2\ominus}$ [465, 1185] cunoaşte sărurile $Na_2W(O_2)_4.H_2O$ [2523], $Na_2H_2W(O_2)_4$ (?) [1980], $K_2W(O_2)_4.0{,}5H_2O$ [1980, 2524];

— anionul tetraperoxo-vanadat(V) $[V(-O-O-)_4]^{3\ominus}$ dă sarea de tripotasiu $K_3V(O_2)_4$ [948];

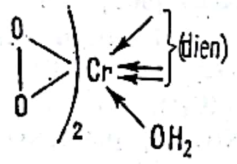
— anionul tetraperoxo-niobat(V) $[Nb(-O-O-)_4]^{3\ominus}$ [1185, 1207, 2779], este cunoscut în sărurile $K_3[Nb(O_2)_4]$ [948, 3232], $(NH_4)_3[Nb(O_2)_4]$ [1207, 2719, 2720], $KMg[Nb(O_2)_4]7H_2O$ [1940];

— anionul tetraperoxo-tantalat(V) $[Ta(-O-O-)_4]^{3\ominus}$ [1208, 2719, 2720, 2779, 3232] formează sărurile $K_3Ta(O_2)_4$ [948, 3232], $(NH_4)_3Ta(O_2)_4$ [1208, 2719, 2720];

— anionul tetraperoxo-uranat(IV) $[U(-O-O-)_4]^{4\ominus}$ este conţinut în sărurile $K_4U(O_2)_4\,4H_2O_2.xH_2O$ [2517, 3291], $Rb_4U(O_2)_4 4H_2O_2.3H_2O$ [3291], $Ca_2U(O_2)_4$ [1978], $Ba_2U(O_2)_4$ [1977].

Deşi structurile peroxo-uranaţilor nu se cunosc, aceştia se cunosc în două modificaţii, verzi — probabil tetraperoxo-uranaţi(IV) şi roşii — probabil compuşi triperoxo-uranilici(II), mai stabili în general. Geometria acestora este însă aceea de bipiramidă hexagonală.

Se cunoaşte un monohidrat de diperoxo-crom(IV) complexat cu dietilentriamina (dien) în care geometria de coordinare a cromului ar putea fi cea dodecaedrică, dar nu sînt excluse şi alte simetrii.



[1424]

S-au sintetizat numeroşi complecşi micşti de Nb(V) şi Ta(V) [1941,1942] în care alături de anionul peroxidic este coordinat şi anionul oxalat sau 1,10-fenantrolină, ca în compuşii :

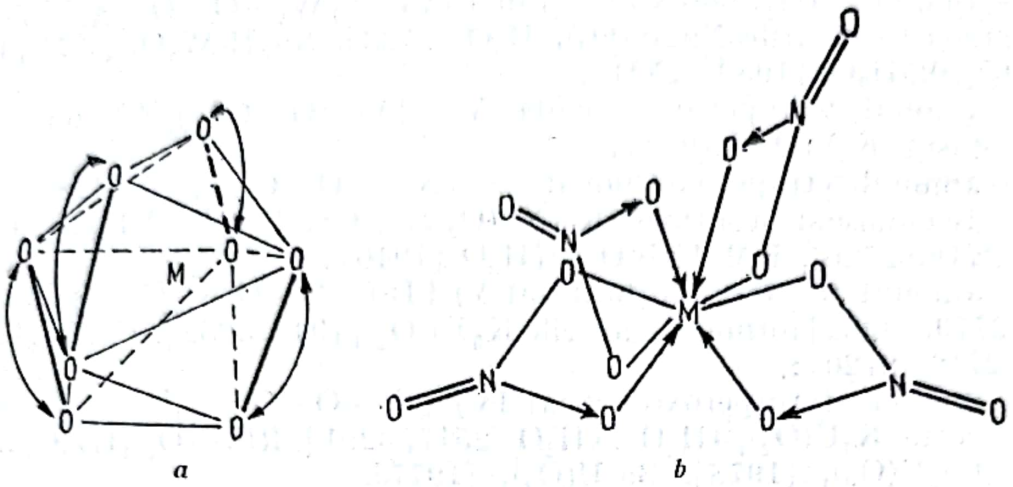
$(NH_4)_3[Nb(O_2)_2(C_2O_4)_2].H_2O$ [1938, 1941]

$K[ophenNb(O_2)_3]3H_2O$ nH_2O_2 : n = 0 şi 1 [1939, 1942]

2.5.2.2. Tetrakis-chelaţi dodecaedrici cu inele tetraatomice. Patru inele chelatice tetraatomice în jurul unui generator de complex pot închide mai mulţi anioni. Cei mai numeroşi complecşi de acest fel derivă de la azotat (carbonatul ar putea funcţiona similar). Se cunosc şi cîţiva complecşi cu carboxilaţi şi dietilditiocarbamat.

Azotatul închide inelele chelatice tetraatomice tot după muchiile *m* ale dodecaedrului, după cum se vede schematic din figura 133. Planul atomilor din azotat este acelaşi cu planul trapezului isoscel pe care-l realizează cîte doi anioni prin cei 4 atomi de oxigen coordinaţi la generatorul de complex (fig. 133).

Se cunosc numeroşi tetranitrato-complecşi cu o asemenea coordinare. În unii din complecşi nitratul se plasează cu atomii de oxigen din vîrfurile *A* ale dodecaedrului atît de departe de generatorul de complex, încît unii autori nu-i consideră coordinaţi la metal. Dodecaedrul de coordinare, prin urmare, este mult alungit după axa principală $\bar{4}$.



a *b*

Fig. 133. — Coordinarea a patru anioni azotat, în jurul generatorului de complex.
a — Închiderea inelelor chelatice după muchiile *m* ale dodecaedrului (figurate cu linii curbe);
b — Realizarea legăturilor cu generatorul de complex prin închiderea celor patru inele tetraatomice.

Un referat monografic (cu 389 referinţe) sistematizează complecşii ce conţin ionul de nitrat [26]. Se cunosc :

$Ln(NO_3)_4C_6H_5CH_2P(C_6H_5)_3$: Ln = lantanid [1968]

$M(NO_3)_4$: M = Pr [2838], Pu [3036, 3039], Ti [14, 20, 942, 960, 1048], Zr [959]

$Hf(NO_3)_4N_2O_5$ (probabil $[Hf(NO_3)_5]NO_2$) [961]

$[Mn(NO_3)_4]R_2$: R = $(C_6H_5)_3As-CH_3$ [2907], $(C_6H_5)_4As$ [830]

$[Fe(NO_3)_4]R$: R = Cs, $C_2H_5NH_3$, $(C_2H_5)_2NH_2$, $(C_2H_5)_3NH$, $(C_2H_5)_4N$ [16], NO [13, 15, 21], NO_2 [13, 15], $\{(NO_3)_2Fe[P(C_6H_5)_3]_4\}$ [2143], $(C_6H_5)_4As$ [1810]

$[Co(NO_3)_4]R_2$: R = Na, K [943], $N(CH_3)_4$ [698], NO [13], $CH_3-As(C_6H_5)_3$ [2907], $As(C_6H_5)_4$ [286, 697], $\frac{1}{2}[(CH_3)_2SO]_6Co$ [2907]

$[Co(NO_3)_4]NO_2$ [942]

$[Zn(NO_3)_4]R_2$: R = $C_2H_5NH_3$, $(C_2H_5)_4N$ [22], NO [13, 23], $(C_6H_5)_4As$ [830]

$[Cd(NO_3)_4][(C_2H_5)_2NH_2]_2$ [24]

$[Hg(NO_3)_4]R_2$: R = $(CH_3)_4N$ [492], $[CH_3-(CH_2)_7-]_2NHCH_3$ [599]

$[Be(NO_3)_4](NO)_2$ [13]

$[B(NO_3)_4]N(CH_3)_4$ [1211]

$[Al(NO_3)_4]R$: R = $(C_2H_5)_4N$ [17], NO_2 [13, 17]

Pentru ionii :

$[M(NO_3)_4]^{2\ominus}$: M = Ni [2907], Cu [830, 2907], Pd [27, 908, 909] şi

$[Au(NO_3)_4]R$: R = H_3O, K, Rb, Tl, NH_4 [2661] nu se admite coordinanţa 8.

Anionul tetranitrato-auric este plan-pătratic cu $NO_3^{\ominus}$ monodentat, aşa cum s-a dovedit a fi în sarea sa de potasiu $K[Au(ONO_2)_4]$ [1049].

Este posibil ca aductul cu acetonitril al azotatului de aluminiu să fie dodecaedric : $(CH_3-CN)_2Al(NO_3)_3$ [18] ca şi $[In(NO_3)_4]R$ R = Cs [2049], $(C_2H_5)_4N$ [3040], NO_2 [13, 2649].

Scanned with OKEN Scanner

Azotatul de indiu cunoaşte aducţi cu cîte un mol de 1,10-fenantrolină şi α,α′-dipiridil în care coordinanţa dodecaedrică nu este exclusă : $LIn(NO_3)_3$: L = dipy, ophen [3040].

De aceeaşi simetrie sînt, probabil, şi compuşii :

$Sn(NO_3)_4$ [20, 25, 942]
$[Pb(NO_3)_4]M_2^I$: M^I = Na [2030, 2031, 2032], K [2031, 2032], NH_4 [2032]
$[As(NO_3)_4][AsF_6]$ [3134]
$[I(NO_3)_4][N(CH_3)_4]$ [1836]

Ca şi azotatul, se coordinează probabil şi carbonatul, după muchiile *m* ale dodecaedrului, de pildă în $[Eu(CO_3)_4]K_5$ [2038].

Aceleaşi muchii *m*, ale dodecaedrului s-au dovedit a se cuprinde în tetrakis-chelaţii cobaltului(II) cu anionul trifluoroacetat $[Co(OOC-CF_3)_4]$ $[As(-C_6H_5)_4]_2$ [277, 697].

Probabil în acelaşi mod sînt coordinaţi generatorii de complecşi în tetrakis-chelaţii $M(OOC-CF_3)_4$: M = Zr, (Hf), Th [2613, 2614], Sn [2614].

Tetraacetatul de plumb, dodecaedric, este chelatic probabil tot după muchiile *m* [1524].

Se pare că coordinanţă dodecaedrică revine nichelului(II) cu perclorat bidentat şi trimetil-etilendiamină, care închide două inele pentaatomice pe lîngă cele tetraatomice ale ionilor perclorat : $[H_3CNH-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2]_2Ni(ClO_4)_2$ [2277]. Nu este exclus ca în această chelatizare să fie incluse tot muchiile *m*.

Spre deosebire de aceşti numeroşi complecşi dodecaedrici toriul coordinează dietilditiocarbamatul *după 4*, din cele 8, *muchii g* ale dodecaedrului cum se vede din figura 134 :

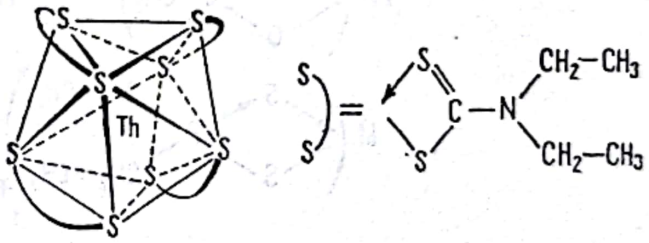


Fig. 134. — Chelatizarea ce include 4 din cele 8 muchii *g* ale dodecaedrului cu formare de inele tetraatomice în tetrakis-(dietil-ditio-carbamatul) de toriu.

Este evident că acest chelat, $Th[(SSC.N(CH_2-CH_3)_2]_4$ [456], se poate forma şi prin includerea celui de-al doilea set de 4 muchii *g*, formîndu-se enantiomerul celui reprezentat în figura 134. Nerigiditatea coordinării dodecaedrice face însă imposibilă separarea unui astfel de racemic în enantiomerii respectivi.

Alte actinide tetravalente formează şi ele tetrakis-chelaţi cu anionul dietilditiocarbamat. Surprinzător este faptul că, de pildă, în seria complecşilor analogi ai Th, U, Np şi Pu *nu se respectă în mod necesar aceeaşi simetrie de coordinare*. Astfel, compusul de Np(IV) s-a dovedit a fi cu totul de altă simetrie decît cea dodecaedrică : 5 atomi de sulf formează un pentagon „aproape" plan, ecuatorial, cu un S deasupra şi alţi doi S dedesubtul acestui plan [456].

Această geometrie însă se poate considera ca fiind aceea a unui dodecaedru distorsionat de simetrie mai joasă, S_4, cum este cazul acestui poliedru în Th_3P_4 (vezi fig. 190 p. 262).

Detalii structurale asupra tetrakis-chelatului de Th se găsesc și în [457] și s-au găsit anioni izostructurali ai metalelor trivalente în sărurile :

$[(CH_3-CH_2)_4N]\{M[SSCN(CH_2-CH_3)_2]_4\}$: M = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Np, Pu [458]

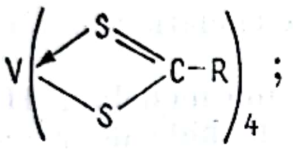
Simetria D_{2d} pentru dodecaedrul de coordinare s-a găsit petru tetrakis-chelații analogi de titan, zirconiu și vanadiu(IV), izomorfi între ei, stabilindu-se la complexul titanului includerea muchiilor *m* în inelele chelatice.

$M[SSCN(CH_2-CH_3)_2]_4$: M = Ti [660, 661], Zr, V [660]

Telurul(IV) formează un [tetrakis-chelat] similar :

$Te(SSCN(CH_2-CH_3)_2]_4$ [910, 322]

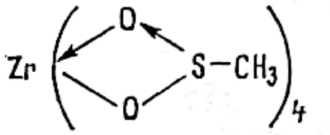
Vanadiul(IV) se coordinează dodecaedric (D_{2d}) în tetrakis-[ditiocarboxilații] pe care-i formează :



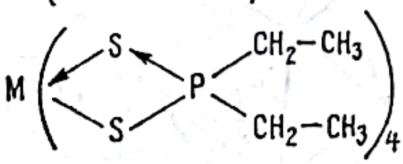
; R = CH_3 [922, 1030], C_6H_5- [364, 1030, 2349], $CH_3C_6H_4$ [1030], $C_6H_5-CH_2-$ [1030, 2349], $CH_3-O-C_6H_5-$ [2349]

Complecși analogi s-au preparat cu titan(IV) și molibden(IV) [2349].

Patru inele tetraatomice se întîlnesc și în complecșii pe care-i formează metan-sulfinatul și dietil-ditiofosfinatul :



Simetrie D_{2d} [1722, 1815]



; M = Zr, Nb(IV) [1962]

Naftiridina se coordinează la ioni metalici în raport molar de 4 :1 și s-a stabilit că unul din atomii de azot heterociclici ocupă un vîrf *A* al dodecaedrului de coordinare iar celălalt un vîrf *B* al acestuia. Dacă simetria este D_{2d} atunci muchiile *m* sînt conținute în inelele chelatice :

$[M(Nftd)_4](ClO_4)_2$: M = Fe [632, 794, 1309, 2796]; Mn, Co, Ni, Zn [2796]

S-au obținut și complecși micști cu acest ligand (vîrfurile *A* și *B* pe care le ocupă liganzii sînt trecute sub formule) :

$[(H_2O)_4Fe(Nftd)_2](ClO_4)_2.xH_2O$ [794]

A *B*

$[(CH_3-C\equiv N)_4Fe(Nftd)_2]^{2\oplus}$ (în soluție de acetonitril) [794]

A *B*

$[(CH_3)_2Fe(Nftd)_3](ClO_4)_2$ [794]

În acești din urmă complecși s-ar include deci în inelele chelatice două muchii opuse ale dodecaedrului.

2.5.2.3. Tetrakis-chelaţi dodecaedrici cu inele pentaatomice. Tetrakis-chelaţi cu inele pentaatomice de simetrie dodecaedrică cunoaştem pînă acum numai cu anionul oxalat. Acesta închide inelele chelatice prin muchiile *m* ale dodecaedrului (fig. 133). Dovezi structurale pentru o asemenea coordinare dodecaedrică au fost aduse pentru compuşii $M(C_2O_4)_4Na_4.3H_2O$: M = Zr [1107, 1108, 1333], Hf [1108, 1333].

Probabil că şi alţi tetrakis-oxalato-anioni au aceeaşi geometrie de coordinare, ca de pildă $[(MC_2O_4)_4]^{4\ominus}$: M = Ce, Pr [2233], Th [2783], U [1501].

Asemenea tetraoxalato-săruri se cunosc de multă vreme :

$[Zr(C_2O_4)_4]M^I_4.3H_2O$: M^I = Na, NH_4 [2282], K [2521]

$[Zr(C_2O_4)_4]M^I_4.4H_2O$: M^I = Na [2521], K [2283], NH_4 [2282]

$[Zr(C_2O_4)_4]K_4.nH_2O$: n = 2 [2381], n = 5 [1500, 2521]

$[Zr(C_2O_4)_4](NH_4)_4.6H_2O$ [3073]

$[Zr(C_2O_4)_4]K_2H_2.8H_2O$ [3073]

Alţi oxalato-complecşi s-au preparat în timpul din urmă :

$[Zr(C_2O_4)_4][H_2N{=}C(NH_2)_2]_4.H_2O$ [2381]

$[Hf(C_2O_4)_4]K_44H_2O$ [1500]

$[Th(C_2O_4)_4]K_44H_2O$ [1499, 1500]

$[U(C_2O_4)_4]K_45H_2O$ [1499]

$[Np(C_2O_4)_4]Na_43H_2O$ [1969]

$[Np(C_2O_4)_4]K_44H_2O$ [1969]

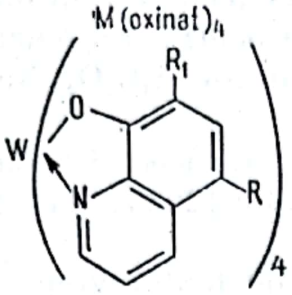
Deşi chelatizarea dodecaedrică prin muchiile *m* ale acestuia este foarte probabilă, nu trebuie exclusă posibilitatea altor geometrii de coordinare, cel puţin pentru unii dintre compuşii înşiraţi mai sus.

Simetria dodecaedrică de coordinare s-a găsit în tetrakis-chelatul N-nitrozo-fenil-hidroxil-aminei cu zirconiul : Zr(cupferon)$_4$ [1910] ca şi în chelaţi analogi ai Nb(IV), Th(IV) şi U(IV) cu tropolona şi β-izopropil-tropolona :

$Nb(T)_4$ [773]

$M[\beta\text{-}iT]_4$ = M : Th, U [3222]

8-Hidroxichinolina şi derivaţii săi formează complecşi interni dodecaedrici cu Nb(IV) şi W(IV).



$M = Nb$ [773], W [91]

$\begin{cases} R = Cl, \\ R_1 = H, \end{cases} \begin{cases} R = Br, \\ R_1 = H, \end{cases} \begin{cases} R = Cl, \\ R_1 = Cl, \end{cases} \begin{cases} R = Br \\ R_1 = Br \end{cases} \begin{cases} R = CH_3 \\ R_1 = H \end{cases}$ [91]

Aceşti chelaţi sînt izostructurali cu orbitalul $4d_{x^2-y^2}$ ocupat cu un electron la Nb(IV) respectiv cu $5d_{x^2-y^2}$ ocupat cu o pereche de electroni la W(IV) şi inelele chelatice se închid după muchiile *m* ale dodecaedrului de simetrie foarte apropiată de D_{2d}, aşa cum s-a dovedit experimental în cazul tetrakis-(5-bromo-8-hidroxichinolinatului) de wolfram [91].

2.5.2.4. Tetrakis-chelaţi dodecaedrici cu inele hexaatomice. Inele hexaatomice formează cu un generator de complex liganzii β-ceto-enolici. O trecere în revistă (cu 37 referinţe) a stereochimiei acestor chelaţi metalici se află în [872].

Determinările structurale recente arată că inelele chelatice hexaatomice preferă închiderea muchiilor *g* ale dodecaedrului, aşa cum arată schematic figura 134, în care vîrfurile *S* sînt ocupate de atomii de oxigen ai ligandului :

$Y(hfacac)_4Cs$ [270, 1796]

$Pr(Ttfacac)_4.NH_4H_2O$ [555, 1703]

În tris-acetil-acetonatul de holmiu s-a găsit că inelele chelatice includ 3 din muchiile *m* ale dodecaedrului :

$Ho(acac)_3.4H_2O$ [116]

iar complexul analog dihidratat al neodimului poate fi descris ca o formă distorsionată a antiprismei tetragonale, a prismei trigonale+2 sau a dodecaedrului :

$Nd(acac)_3.2H_2O$ [118]

Alţi tetrakis-chelaţi dodecaedrici — fără specificarea muchiilor de chelatizare — sînt :

$M(dbm)_4$: M = Ce [3240], Th, U [622, 2115]

$Nb(RR'pdn)_4$: I : R = — CF_3, R' = $-C_6H_5$

I—III II : R = $-CF_3$, R' = [772, 773]

III : R = $-C_6H_5$, R' = $-C_6H_5$

Probabil că cei mai mulţi dintre tetrakis-β-ceto-enolaţi, cunoscuţi în mare număr, complexează metalul dodecaedric, dar pînă în prezent lipsesc informaţiile structurale despre ei.

2.5.2.5. Chelatizarea dodecaedrică cu liganzi polidentaţi. Cei mai mulţi liganzi polidentaţi închid inele pentaatomice în jurul ionului metalic generator de complex. Din aceştia fac parte *complexonii* în primul rînd.

Scanned with OKEN Scanner

Determinările structurale le datorăm lucrărilor lui J. L. Hoard şi colab. Astfel, monohidratul bis-nitrilotriacetato-zirconatului de potasiu conţine 6 inele chelatice pentaatomice la zirconiu. Atomii de azot de la cei doi liganzi ocupă două vîrfuri *A* opuse ale dodecaedrului iar atomii de oxigen se coordinează prin vîrful *A* adiacent şi două vîrfuri *B*, închizînd în inelele chelatice cîte o muchie *a*, *m* şi *g* a poliedrului, aşa cum se arată în figura 135.

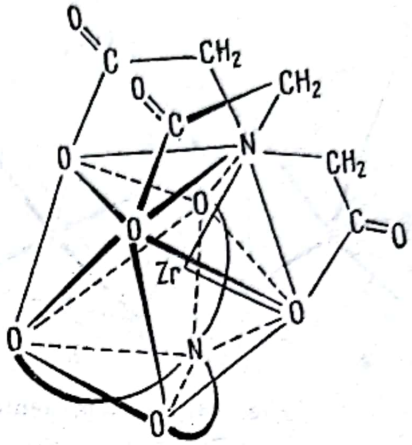


Fig. 135. — Coordinarea dodecaedrică a zirconiului cu nitrilotriacetat. Liganzii din partea inferioară este schiţat pentru o reprezentare mai clară a figurii.

Sarea analoagă de hafniu are exact aceeaşi simetrie de coordinare :

$[M(NTA)_2]K_2.H_2O$: M = Zr [1341, 1345], Hf [1343]

Coordinarea celor doi liganzi poate avea loc astfel ca să rezulte enantiomeri, ceea ce se petrece dacă unul din atomii de azot din vîrful *A* al dodecaedrului îşi schimbă locul cu vîrful *A* vecin şi are loc rearanjarea atomilor de oxigen, cum se arată schematic în figura 136.

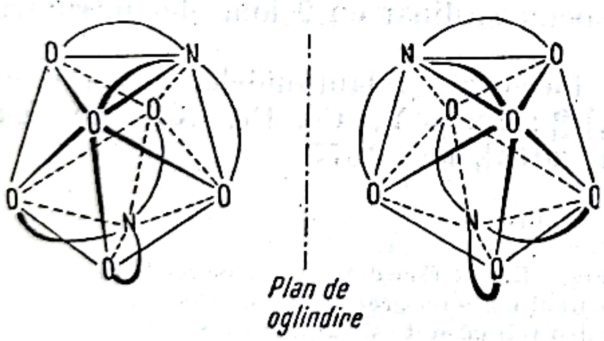


Fig. 136. — Cele două posibilităţi de coordinare a doi liganzi tetradentaţi cum sînt ionii de nitrilotriacetat, într-o simetrie dodecaedrică ce duce la doi enantiomeri.

Precum se ştie, separarea enantiomerilor nu a reuşit pînă în prezent pentru chelaţii cu liganzi bidentaţi din cauza nerigidităţii poliedrului de coordinare. Trecerea la configuraţia antiprismatică şi iar la cea dodecaedrică se face cu mare uşurinţă.

În figura 137 este arătată trecerea reciprocă prin deformare a dodecaedrului în antiprismă şi invers, cu *schimbarea vîrfurilor A şi B*, vîrfurile *A* ajungînd în poziţiile ocupate de vîrfurile *B* şi invers.

Racemizarea enantiomerilor ne-o putem imagina, în principiu, pe două căi : fie prin rearanjarea atomilor, cu poliedrul rigid, ceea ce impune ruperi de legături şi restabiliri succesive, fie prin deformarea dodeca-

edrului în antiprismă și reformarea acestuia astfel ca vîrfurile *A* și *B* să-și schimbe pozițiile față de centru. Prima posibilitate se exclude din cauza unor energii prea mari ce ar implica desfacerea legăturilor chimice. A doua cale este cea convenabilă din punct de vedere energetic. Dacă toți cei 8 atomi coordinați dodecaedric sînt echivalenți, racemizarea are loc cu atita ușurință, încît nu se pot obține stereoizomeri cum ar fi cei formați cu β-ceto-enolați. Dar în cazul complecșilor cu acidul nitrilo-triacetic atomii de

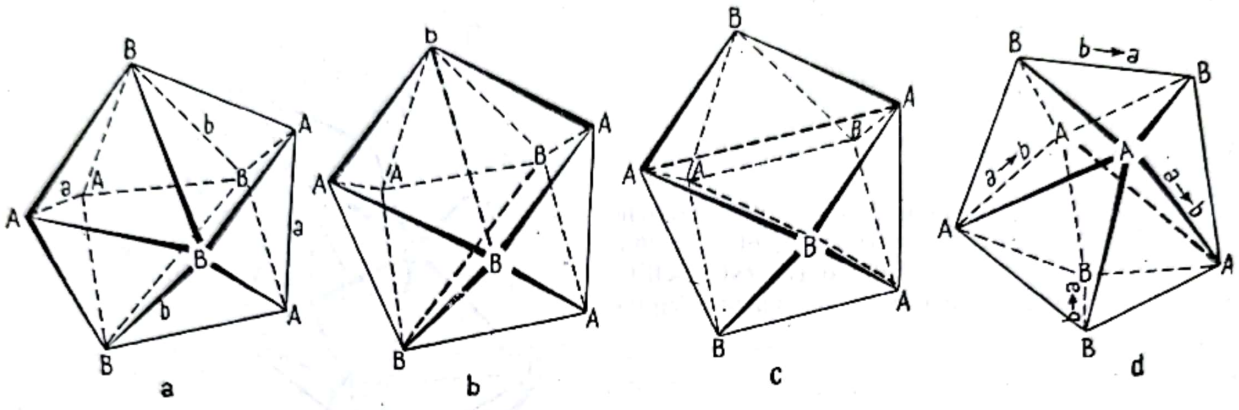


Fig. 137. — Reprezentarea nerigidității dodecaedrului.

a — Vîrfurile *A* mai depărtate, cîte două, limitează cele 2 muchii *a*; *b* și *c* — Două reprezentări echivalente pentru antiprismă cu diagonalele trasate punctat în cele două variante posibile. Scurtarea lor la lungimea muchiilor duce la dodecaedri figurați în *a* și *d*. Se observă că în *d* muchiile *a* sînt cuprinse între vîrfurile *B* ale dodecaedrului.

azot din vîrfurile *A* ar trebui să ajungă în vîrfurile *B*, mai apropiate de zirconiu, ceea ce pare puțin plauzibil din cauză că zirconiul preferă atomii de oxigen la distanță mai mică decît pe cei de azot.

Rezultă așadar posibilitatea separării în enantiomeri a racemicului format de un metal tetravalent și octacoordinat cu 2 ioni de nitrilotriacetat.

Bis-nitrilo-triacetați anionici formează și lantanidele, probabil cu simetrie dodecaedrică, $[Ln(NTA)_2]^{3\ominus}_{aq}$: Ln = Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu [2040], La [2577].

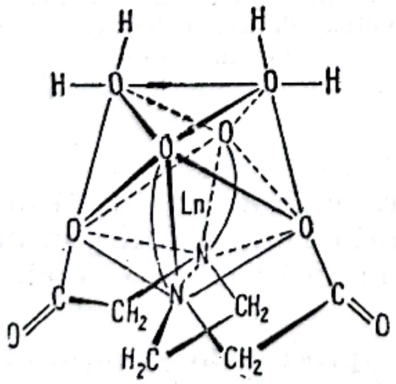


Fig. 138. — Coordinarea dodecaedrică a unui lantanid greu cu anion etilen-diamino-tetraacetat și $2H_2O$ care, ca și atomii de N, ocupă vîrfurile *A* ale dodecaedrului. Două resturi acetat au fost figurate cu linii curbe, pentru simplificare.

Ln = Tb — Lu [1332, 1335]

Lantanidele „grele", cea de-a doua jumătate a seriei, formează cu acidul etilendiamino-N,N,N′,N′-tetraacetic, H_4EDTA, complecși dodecaedrici, două din vîrfurile *A* ale poliedrului ocupîndu-se de 2 moli de apă, așa cum se arată în figura 138.

Complecşii anionici de acest tip ai latanidelor au fost izolaţi şi caracterizaţi, ca săruri de sodiu, potasiu şi amoniu, octahidratate [1335].

Lantanidele dinainte de terbiu coordinează cîte 3 moli de apă, iar lantanul chiar 4 realizîndu-se N.C. = 9 [1335] şi 10 [1331]. Cele două vîrfuri *A* devin un triunghi sau patrulater; în aceste cazuri restul atomilor nu-şi modifică esenţial poziţiile. Dimpotrivă, complecşii similari de Mn(II) sau Fe(III) coordinează numai un mol de apă la ionul central, contopindu-se două vîrfuri *A* pe axa $\bar{4}$ [1331]. Heptafluorura de iod are aceeaşi geometrie de heptacoordinare [495, 497].

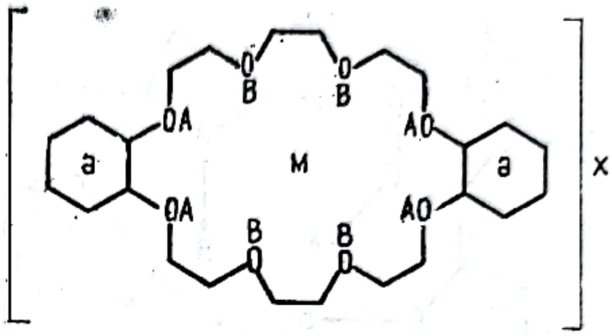


Fig. 139. — Schematizarea complexării ionilor metalici cu polieteri macrociclici. lîngă simbolurile atomilor de oxigen s-au înscris vîrfurile *A* şi *B* ale dodecaedrului de coordinare.

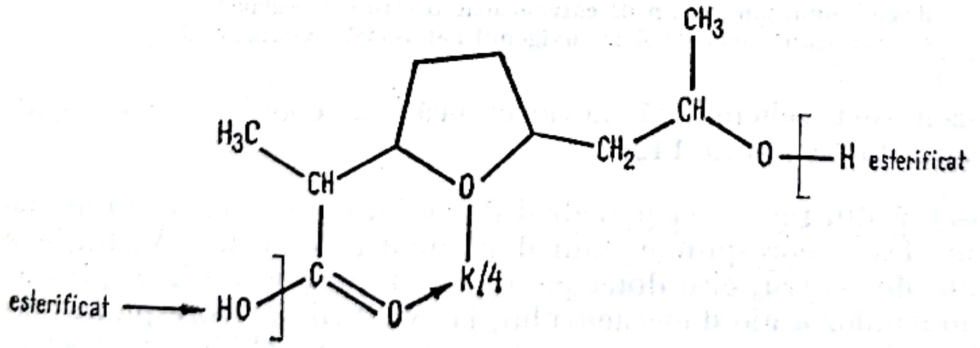
a = benzo-; ciclohexilen- şi 2,3-nafto-

M = Na, K,Rb, Cs, Tl(I), Ca, Sr, Ba, La,Ce(III); X=I_3, SCN [2292]

Toriul(IV) şi uraniul(IV) formează dihidraţi ai complecşilor interni cu H_4EDTA, probabil tot octacoordinaţi dodecaedric

M(EDTA).$2H_2O$: M=Th(IV), U(IV) [229]

Printre *polieterii macrociclici* cunoscuţi, cei cu 8 atomi de oxigen ar avea posibilitatea să coordineze dodecaedric ionii unor elemente (fig. 139). Atomii de oxigen eterici de lîngă ciclurile „a" ar ocupa vîrfurile *A* ale dodecaedrului de coordinare iar cei din mijloc vîrfurile *B* ale acestuia. Coordinanţa 4+4 în acest fel ar duce la plasarea în două planuri perpendiculare a ciclurilor „a" ale octakis-chelatului format din 8 inele pentaatomice.



[803, 1587]

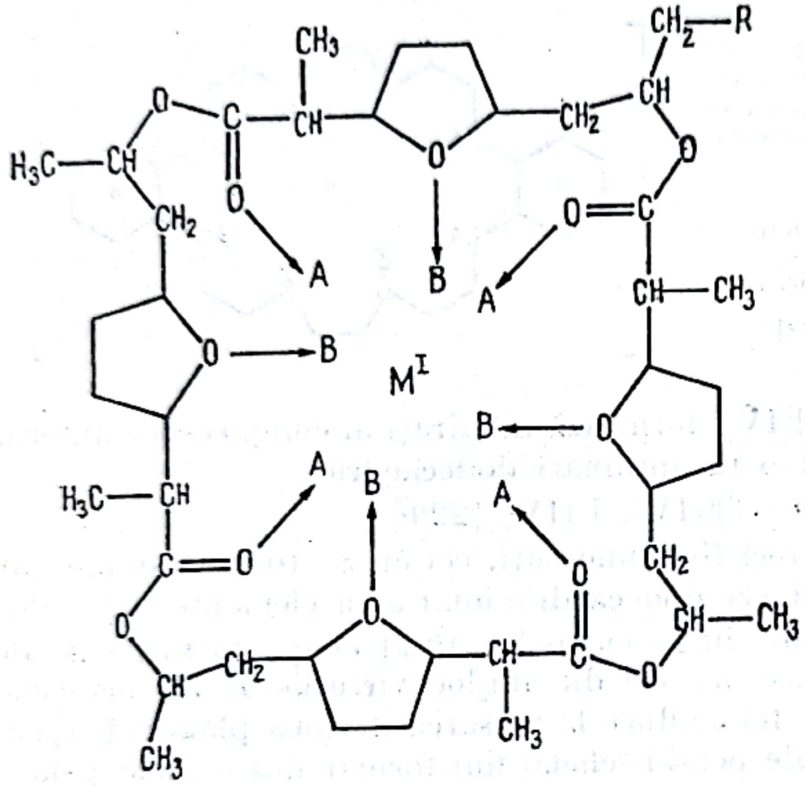
Fig. 140. — Complexarea potasiului cu nonactină.

Octakis-chelaţi cu 4 inele hexaatomice şi altele 4 octaatomice formează esterii tetrameri heterociclici cu cicluri tetrahidrofuranice ce derivă de la hidroxiacidul heterociclic din figura 140 (s-a reprezentat o pătrime din chelatul cu potasiu).

Substanţele cu asemenea structură sînt deosebit de importante fiind biologic active. Selectivitatea coordinării potasiului le este caracteristică. Ele se cunosc sub numele de macrotetrolide ca nonactina, monactina, dinactina etc. Microorganismele ca actinomicetele le produc în cantităţi considerabile.

Structura lor, determinată nu de multă vreme [1071], le permite coordinarea la metale alcaline.

Formularea în plan a compuşilor de asemenea tip — convenabilă pentru reprezentarea complexării — este dată în figura 141.



R =H: nonactină

R =CH_3 monactină:

M^I=Na, K, Rb, Cs [779]

Fig. 141. — Reprezentarea schematică a coordinării dodecaedrice a unui ion alcalin de către o macrotetrolidă. Carbonilul esteric ocupă vîrfurile *A* iar oxigenul heterociclic vîrfurile *B*.

Reprezentarea schematică „cvasicubică" a coordinării în spaţiu [779] este arătată în figura 142.

Se observă din figură că poliedrul de coordinare — chiar în această formă schematică — corespunde unui dodecaedru deformat. Vîrfurile *K*, mai depărtate de centru, cîte două pe aceeaşi faţă „cubică", se plasează la capetele muchiilor *a* ale dodecaedrului, iar vîrfurile *F*, corespunzătoare punctelor *B* mai apropiate, se unesc între ele prin muchiile *b* respective.

2.5.3. COMPLECŞI DODECĂEDRICI ÎNLĂNŢUIŢI

Complecşi polinucleari pot rezulta prin înlănţuirea dodecaedrilor în lanţuri scurte sau cicluri, în lanţuri lungi şi în straturi, bidimensional. Înlănţuirea cea mai compactă are loc în reţele tridimensionale.

Scanned with OKEN Scanner

2.5.3.1. Oligomeri dodecaedrici. Înlănțuirea dodecaedrilor se face de preferință prin muchiile *m*. Muchiile *g* ar putea funcționa echivalent dar date precise în acest sens lipsesc încă. Atomii de punte sînt în același timp vîrf *A* într-unul din poliedri și vîrf *B* în celălalt, așa cum rezultă din figura 143, în care s-a reprezentat schematic înlănțuirea, folosind laturile trapezelor isoscele conturate de muchiile *m* și *a*.

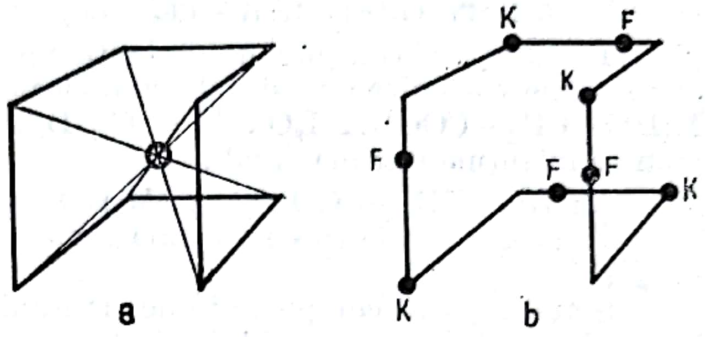


Fig. 142. — Coordinarea „cvasicubică" a metalului alcalin de către macrotetrolide.

a — Învelirea ionului de către macrociclu redată schematic; *b* — Atomii de oxigen esterici (*K*) situați mai departe (în vîrfurile *A*) și cei de oxigen heterociclici (*F*) mai apropiați (în vîrfurile *B*) ale unui dodecaedru deformat [779].

Dimeri dodecaedrici de acest fel s-au găsit în unii dintre compușii zirconiului. Astfel dihidroxo-trisulfatul de dizirconiu tetrahidratat $Zr_2(OH)_2(SO_4)_3 4H_2O$ [3217] conține fiecare zirconiu coordinat cu 2 OH de punte, prin muchia comună *m*, 4 atomi de oxigen din sulfat și 2 atomi de oxigen din apă. Dimeri sînt și tetra-, penta-, respectiv heptahidratul sulfatului de zirconiu (monohidratul în schimb, conține Zr heptacoordinat): $Zr(SO_4)_2 \cdot nH_2O$:n=4 [233], n= 5 și 7 [232, 234, 235].

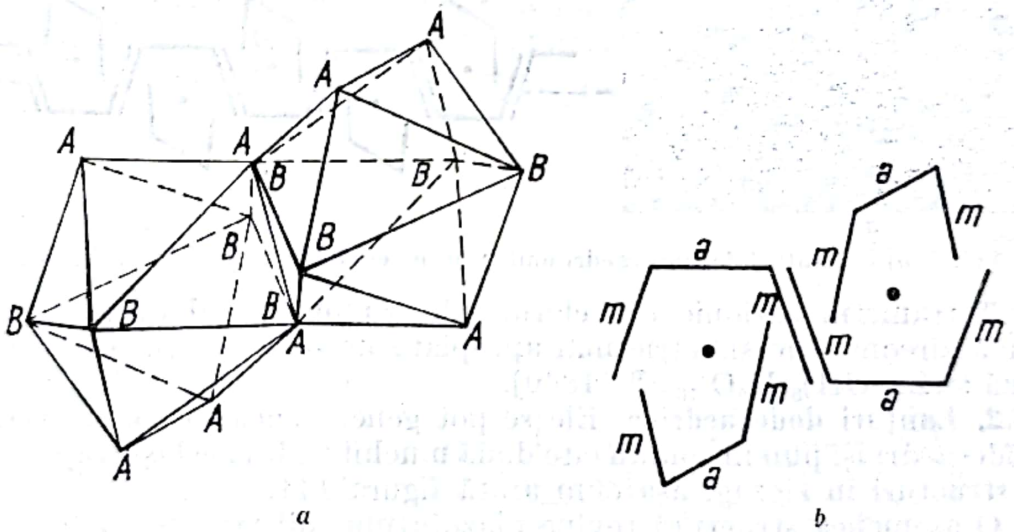


Fig. 143. — Alipirea a doi dodecaedri printr-o muchie comună *m*.

a — Vîrfurile comune sînt *A* pentru un poliedru și *B* pentru celălalt; *b* — Schematizarea înlănțuirii folosind reprezentarea prin muchiile *a* și *m* ale dodecaedrilor.

Trihidratul tetrafluorurii de zirconiu este dimer prin doi atomi de fluor de punte $ZrF_4.3H_2O$ [1251, 1908, 3125] așa că se poate scrie structural mai exact astfel: $(H_2O)_3F_3ZrF_2ZrF_3(H_2O)_3$.

Compusul analog al hafniului este descris ca antiprismatic *polimer* (un mol de apă nu e coordinat la hafniu) [1251], dar poliedrul fiind deformat acesta poate fi privit și ca dodecaedru distorsionat [1252].

Heptafluoro-ceratul(IV) de triamoniu monohidratat $(NH_4)_3CeF_7H_2O$ conține de asemenea unități dimere anionice dodecaedrice: $Ce_2F_{14}^{6\ominus}$ [2581].

Dipicolinatul de calciu trihidratat $Ca(C_5H_4NCOO)_2.3H_2O$ [2906] este descris ca dimer, calciul fiind coordinat dodecaedric de 2 atomi de O și unul de N, un O de punte și $4H_2O$.

Hidratul tris-chelatului ce-l formează praseodimul cu 1,1,1,2,2,3,3-heptafluoro-7,7-dimetil-octandiona(4,6) este dimer, ce conține unul din atomii de Pr dodecaedric, iar celălalt prismatic trigonal+2

$[(H_2O\,Pr(R\,R'\,pdn)_3]_2 : R = CF_2 - CF_2 - CF_3, R' = -(CCH_3)_3$ [775].

Dihidrații glicolaților unor lantanide sînt dimeri ionici în care atît speciile cationice cît și cele anionice au coordinanță dodecaedrică $M(HO-CH_2-COO)_3.2H_2O$: M = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu[1181], ionii ce înlănțuie rețeaua fiind :

$[M(HO-CH_2-COO)_4]^{\ominus}$ și $[M(HO-CH_2-COO)_2(H_2O)_4]^{\oplus}$.

În această serie izostructurală ionii sînt legați prin legături de hidrogen.

S-au preparat compuși ai unor lantanide obținuți prin deprotonarea hidroxilului alcoolic din acidul glicolic :

$[M(HO-CH_2-COO)(O-CH_2-COO)H_2O] \cdot H_2O$: M = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu [1180]

în care geometria dodecaedrică de coordinare se păstrează așa cum a dovedit-o determinarea structurală a complexului de Er [1180].

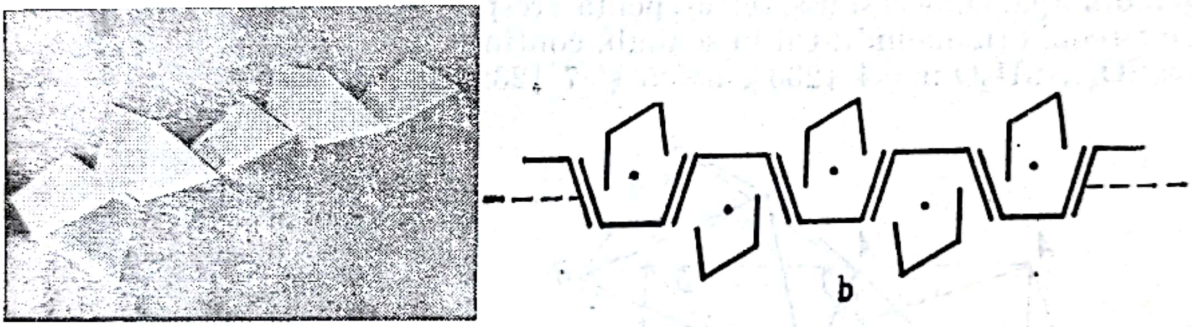


Fig. 144. — *a*) — Lanțuri de dodecaedri uniți prin muchiile *m*; *b*) — Schema de înlănțuire.

Tetramerul cationic din clorura de zirconil octahidratată pare să conțină zirconiul de simetrie mai apropiată de dodecaedru decît de antiprismă : $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8\oplus}$ [1860].

2.5.3.2. Lanțuri dodecaedrice. Ele se pot genera dacă un număr nedefinit de dodecaedri își pun în comun cîte două muchii *m* din același trapez, rezultînd structuri în zigzag, așa cum arată figura 144.

O asemenea structură revine diazotatului bibazic de zirconiu tetrahidratat, $Zr(OH)_2(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ [3216, 3217], care conține lanțul $[NO_3Zr(\mu\text{-}OH)_2(H_2O)_4]_n^{n\oplus}$.

Trisulfato-zirconatul de disodiu trihidratat, $Na_2[Zr(SO_4)_3].3H_2O$ conține spirale anionice, în care zirconiul este octacoordinat, de compoziția $[Zr(SO_4)_3(H_2O)_2]_n^{2n\ominus}$ [236], în care Zr este legat de $2H_2O$, de $2SO_4$ chelatic bidentat și de alți $2SO_4$ prin punte.

Se cunosc mai multe săruri hexafluoro-anionice în care prin înlănțuirea schematizată de mai sus se realizează coordinanță dodecaedrică prin cîte 4F de punte. Așa sînt : K_2ZrF_6 [346, 347, 507, 2580]; $N_2H_6ZrF_6$ [1629]; K_2HfF_6 [346]; $(NH_4)_2CeF_6$ [2580]; $RbPaF_6$ [507]; Rb_2UF_6 [1685].

Scanned with OKEN Scanner

Lanţuri asemănătoare formează şi toriul, $(ThF_6)_n^{2n\ominus}$ [347], şi probabil şi alte actinide în seria izomorfă de săruri ce conţin anionii $AnF_6^{2\ominus}$: An = Np, Pu, Am, Cm [1550].

Probabil că unii hexafluoro-hafniaţi hexahidrataţi în săruri cu metale bivalente, ar putea conţine lanţuri dodecaedrice cu fluor, iar apa să fie coordinată octaedric la partener $MHfF_6.6H_2O$: M = Co, Ni, Zn [755], astfel că o formulare mai precisă ar putea reda o asemenea structură $(HfF_6)_n[M(OH_2)_6]_n$ anionul fiind polimer iar cationul monomer. Sarea de cupru(II) cristalizează cu numai $4H_2O$ iar cea de mangan(II) cu $5H_2O$ [755].

Mai puţin clar este descrisă structura polimeră prin muchiile *m* ale unor tetraacetato-complecşi de cupru(II) şi de cadmiu : $Ca[M(OOCCH_3)_4]$: M = Cu, Cd [1715], căci dacă acetatul chelatizează prin muchiile *m*, atunci complecşii dodecaedrici ar trebui să fie izolaţi între ei în reţea.

2.5.3.3. Straturi dodecaedrice. Acestea se realizează în reţeaua gipsului. Structura acestor straturi fiind îndeaproape înrudită cu unele reţele tridimensionale, se va descrie acest tip de reţea în paragraful 2.5.4.6.

2.5.4. REŢELE DODECAEDRICE TRIDIMENSIONALE

Se cunosc numeroase tipuri de reţele şi în fiecare tip mulţi reprezentanţi ai coordinării dodecaedrice. Cea mai simplă reţea tridimensională dodecaedrică ne-o putem imagina prin punerea în comun a celor 4 muchii *m* ale unui dodecaedru cu alţi 4 dodecaedri în aşa fel ca vîrfurile comune să aparţină la doi poliedri, la unul ca vîrf *A* şi la celălalt ca vîrf *B*, aşa cum rezultă din figura 145.

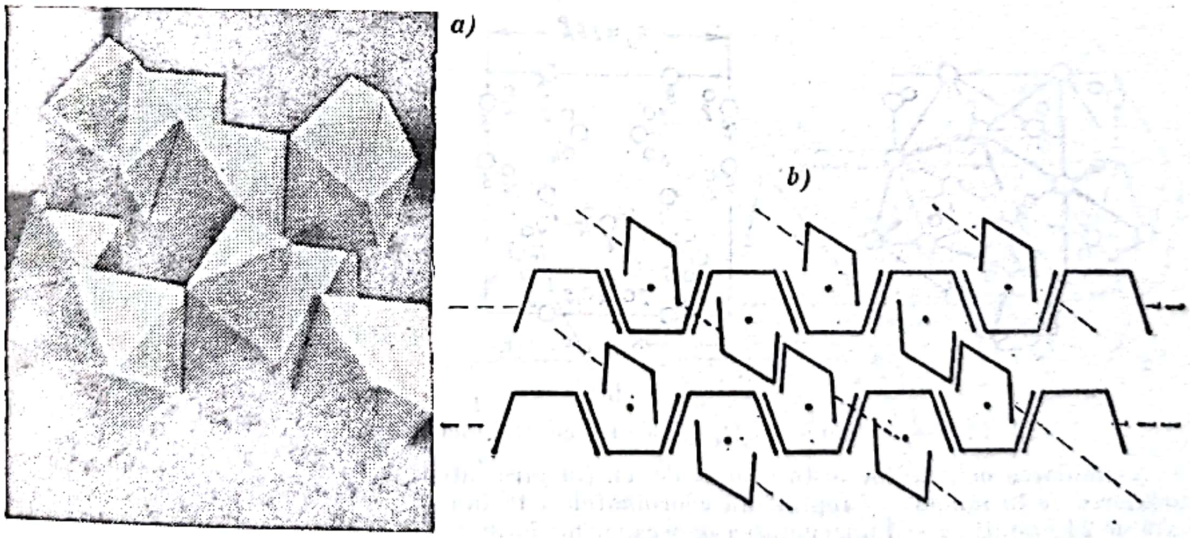


Fig. 145. — Înlănţuirea tridimensională a dodecaedrilor după muchiile *m*.
a — Vedere în spaţiu ; *b* — Schematizarea prin muchiile *a* şi *m*.

Tetrahalogenurile unor actinide sînt descrise ca avînd reţele tridimensionale. Fiecare atom metalic este octacoordinat cu halogen şi fiecare atom de halogen aparţine la doi dodecaedri reprezentînd un vîrf *A* şi unul *B*. Formula de coordinaţie se poate deci scrie

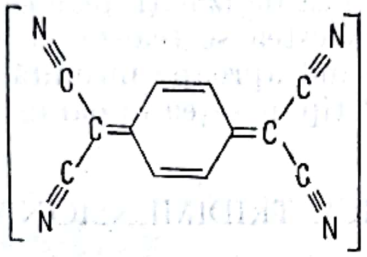
$An^{[4+4]}X_4^{[1+1]}$ sau $An^{[4A+4B]}X_4^{[A+B]}$; An = actinid, X = halogen. Asemenea tetrahalogenuri sînt :

$AnCl_4$: An = Th [461, 2076, 2101, 3279], Pa, Np [3175, 3279], U [2076, 3279]
$AnBr_4$: An = Th [459, 2619, 3175], Pa [459, 461, 462]

Se pare că una din formele de temperatură înaltă a bioxidului de zirconiu este alcătuită dintr-o rețea tridimensională de dodecaedri [2982].

În soluțiile solide $Ba_3Fe_{2-x}Ln_xUO_9$ [1179] în care $0 \leqslant x \leqslant 1{,}6$ la valori pentru care $x \geqslant 1$ $Ln^{3\oplus}$ ocupă poziții atît octaedrice cît și dodecaedrice în rețea. Dacă $x < 1$, $Ba^{2\oplus}$ ocupă pozițiile octaedrice și $Ln^{3\oplus}$ pe cele dodecaedrice.

Determinări de structură la —160°C făcute asupra 7,7,8,8-tetraciano-chino-dimetanato-rubidiului,



Rb [1356]

arată că atomul alcalin este coordinat cu 8 N — probabil dodecaedric.

2.5.4.1. Rețele de tip tetrafosfură de tritoriu. Deși structura acestei rețele se cunoaște de mai multă vreme [1974], ea a fost prezentată numai prin pozițiile atomilor în spațiu, și a rămas relativ greu accesibilă înțelegerii, interpretării. P.I. Kripjakevich [1665] a descris excelent rețeaua fosfurii

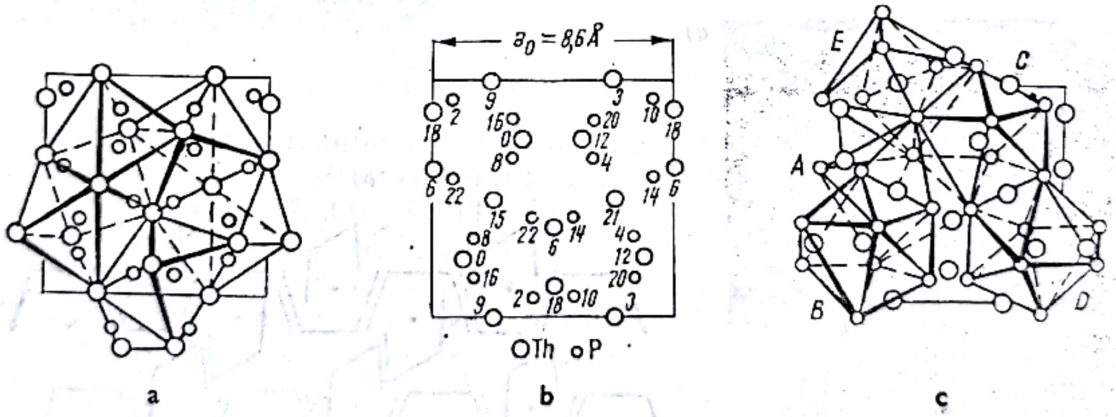


Fig. 146. — Rețeaua Th_3P_4 (proiecția celulei elementare în planul xOy).

a — Asamblarea octaedrilor distorsionați de Th (în jurul atomilor de $P(PTh_6)$; *b* — Pozițiile atomilor date în numere ce reprezintă coordinatele *z* în funcție de muchia pe această direcție, luată de 24 unități; *c* — Împachetarea dodecaedrilor formați de atomii de P în jurul $Th(ThP_3)$. Se observă că există fețe comune (poliedrul *A* are *B* și *C* în desen), muchii comune (*E*) sau vîrfuri comune (*D*) [1665].

de toriu considerînd-o ca formată din două rețele omogene, o rețea de atomi de Th și una de atomi de P. Atomii de Th constituie o rețea de octaedri deformați, iar cei de P una de dodecaedri deformați (el îi numește octaverticoni) așa cum rezultă din figura 146.

În cele ce urmează folosim notaţiile Hoard pentru muchiile dodecaedrului (v. fig. 124) care simplifică foarte mult descrierea împachetării. Formula de coordinaţie

$$Th_3^{[8]}P_4^{[6]}$$

1,00

12Th	11 P
8 : 1,38	3 : 1,08
4 : 1,64	2 : 1,21
	6 : 1,42

exprimă faptul că toriul este octacoordinat cu fosfor şi fosforul hexacoordinat cu toriu. Toate distanţele fosfor-toriu *sînt egale*, alte distanţe fiind date în tabelul 22.

TABELUL 22

Distanţe internucleare în Th_3P_4 şi unele rapoarte între ele [1665]

Atomii vecini	Distanţa	Å	Valoarea raportului	Atomii vecini	Distanţa	Å	Valoarea raportului
Th —8P	δ_0	2,98	—	P —6Th	δ_0	2,98	—
—8Th	δ_3	4,02	$\delta_3/\delta_3 = 1$	—3P	δ_1	3,20	$\delta_1/\delta_1 = 1$
—4Th	δ_5	4,88	$\delta_5/\delta_3 = 1{,}21$	—2P	δ_2	3,72	$\delta_2/\delta_1 = 1{,}16$
				—6P	δ_4	4,24	$\delta_4/\delta_1 = 1{,}32$

Muchiile octaedrilor de Th sînt δ_3 şi δ_5 astfel ca să rezulte poliedri deformaţi de simetrie C_3—3. O asemenea deformare se obţine dacă 9 muchii au valorile de δ_3 şi 3 muchii δ_5 astfel asamblate încît să se obţină două triunghiuri echilaterale opuse şi $\perp$ pe axa C_3 şi 6 triunghiuri isoscele.

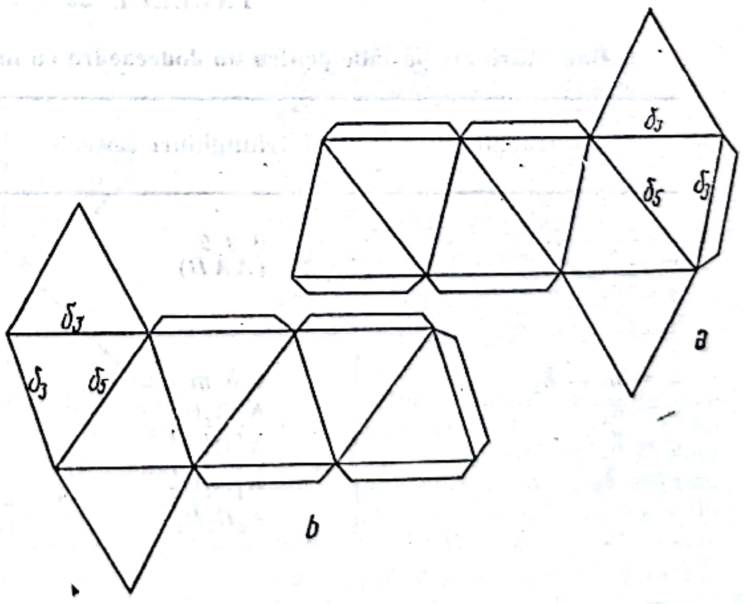


Fig. 147.—Desfăşuratele formelor enantiomere ale „octaedrilor" de Th_6 din Th_3P_4, cu două feţe triunghiuri echilaterale şi 6 isoscele. Desfăşuratele *a* şi *b* sînt superpozabile numai dacă una este rotită cu 180° faţă de cealaltă în afara planului hîrtiei.

$\delta_3 = 7$ cm
$\delta_5 = 8{,}5$ cm
} de pildă din poliedri asemenea cu PTh_6

Triunghiurile echilaterale sînt răsucite unul faţă de altul cu 38°08′ în loc de 60° cum sînt în octaedrul regulat. Se pot concepe două forme enantiomorfe de asemenea „ocatedri" aşa cum reiese din desfăşuratele lor (fig. 147).

Asamblarea unor astfel de „octaedri" se face astfel ca pe feţe să fie în contact numai forme enantiomere.

În ce priveşte descrierea reţelei formate din atomii de fosfor, dispuşi dodecaedric deformat, dispunem de informaţia că poliedrul cu 8 vîrfuri şi 12 feţe triunghiulare are 4 triunghiuri isoscele cu muchiile $\delta_1\delta_4\delta_4$ şi 8 triunghiuri scalene cu muchiile $\delta_1\delta_2\delta_4$. Cele 18 muchii sînt $6\delta_1$, $4\delta_2$ şi $8\delta_4$. Pentru a vedea ce fel de distanţe corespund celor 4 tipuri de muchii din dodecaedru să examinăm ce desfăşurate se pot construi folosind aceste date. Tabelul 23 arată două combinaţii posibile între muchii şi feţe pentru variante ale dodecaedrului trigonal folosind notaţiile Hoard (fig. 148).

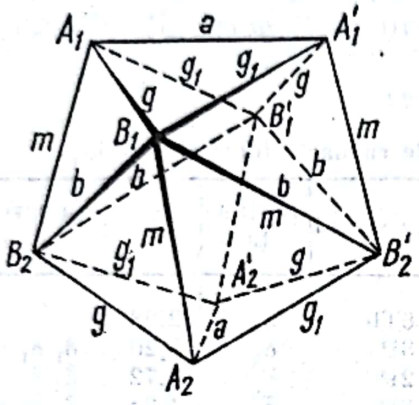


Fig. 148. — Notaţiile Hoard modificate, pentru vîrfuri şi muchii ale dodecaedrului [1342].

Construind desfăşuratele unor dodecaedri asemenea (este convenabil de pildă să luăm raporturile de lungime $\delta_1 : \delta_2 : \delta_4 = 5{,}6 : 6{,}5 : 7{,}4$ cm) şi apoi asamblînd poliedrul, observăm că pentru prima variantă, mai simplă,

TABELUL 23

Două variante posibile pentru un dodecaedru cu muchiile $6\delta_1$, $4\delta_2$, $8\delta_4$

Muchii	4 triunghiuri isoscele	8 triunghiuri scalene
$a = b = \delta_1$ $m = \delta_2$ $g = \delta_4$	$a\ g\ g$ (AAB)	$b\ m\ g$ (ABB)
$a = m = \delta_1$ $b = \delta_4$ $g = \delta_4$ $g_1 = \delta_2$	$4\ b\ m\ g$: $A_1B_2B'_1$ $A'_2B'_1B'_2$ $A'_1B_1B'_2$ $A_2B_2B_1$	$4a\ g\ g_1 + 4b\ m\ g_1$: $A_1A'_1B_1$ $A_1B_1B_2$ $A_1A'_1B'_1$ $A'_1B'_1B'_2$ $A_2A'_2B_2$ $A_2B_1B'_2$ $A_2A'_2B'_2$ $A'_2B'_1B_2$

obţinem un dodecaedru mult alungit, în care nu se respectă cele 8 distanţe egale de la centru la vîrfurile A şi B aşa cum rezultă δ_0 din măsurători (fig. 149). Acest poliedru alungit este mai degrabă model pentru dodecaedrul CaO_8 din scheelit (vezi p. 209).

Scanned with OKEN Scanner

Dodecaedrul din figura 150 nu mai conţine cîte două muchii m şi una a cuprinsă între ele, într-un acelaşi plan. Muchia a se găseşte răsucită cu $\varphi = 12°32'$ în jurul axei $\bar{4}$, astfel că muchiile $m\ a\ m$ descriu o linie frîntă în spaţiu, aşa cum rezultă şi din figura 151.

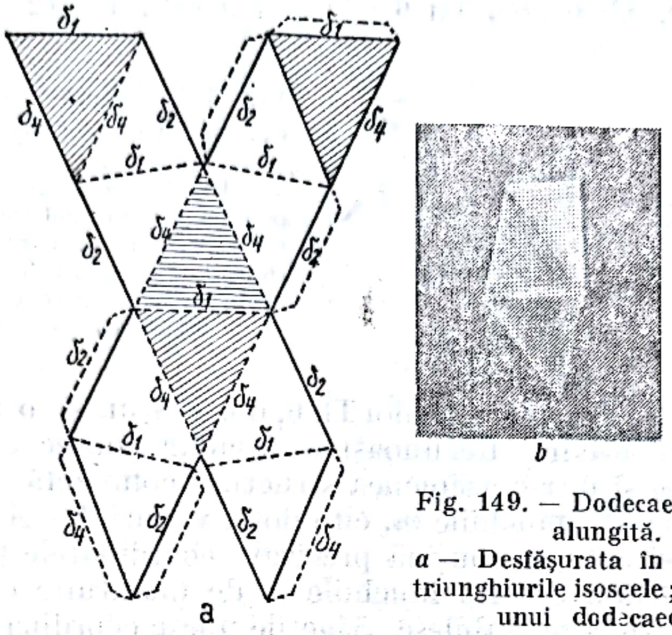


Fig. 149. — Dodecaedrul cu axa $\bar{4}$ mult alungită.
a — Desfăşurata în care s-au haşurat triunghiurile isoscele; b — Vedere asupra unui dodecaedru asamblat.

Distanţele Th—P fiind toate egale, rezultă că dodecaedrul ThP_8 este inscriptibil într-o sferă de rază $Th—P = \delta_0$. Simetria acestui poliedru scade de la $D_{2d} - \bar{4}2m$ (aşa cum se găseşte în $CaSO_4$ sau $ZrSiO_4$ de pildă [259]) la simetria $S_4 - \bar{4}$, ca urmare a distorsionării arătate.

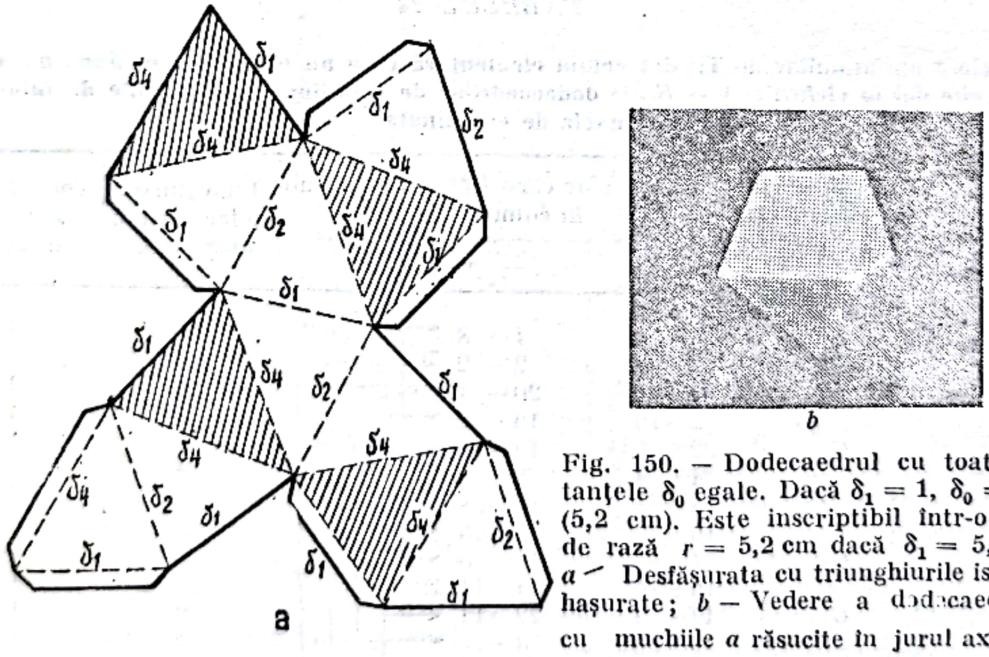


Fig. 150. — Dodecaedrul cu toate distanţele δ_0 egale. Dacă $\delta_1 = 1$, $\delta_0 = 0{,}93$ (5,2 cm). Este inscriptibil într-o sferă de rază $r = 5{,}2$ cm dacă $\delta_1 = 5{,}6$ cm. a — Desfăşurata cu triunghiurile isoscele haşurate; b — Vedere a dodecaedrului cu muchiile a răsucite în jurul axei $\bar{4}$.

Să urmărim acum modalitatea cum se umple spaţiul cu asemenea dodecaedri în Th_3P_4. Din figura 146 se observă că cei şase atomi de toriu din jurul unuia de fosfor reprezintă tot atîţia dodecaedri de fosfor. Astfel, de pildă, atomul de P cu coordinata $z = 8$ este comun la 6 dodecaedri

ce se întîlnesc în acest punct cu centrele atomi de Th cu coordinatele z următoare (în paranteză se specifică ce fel de vîrf este acest P 8 pentru dodecaedrii respectivi, A sau B):

Th O (B), Th 6 (B), Th 6 (A), Th 9 (B), Th 12 (A) și Th 15 (A).

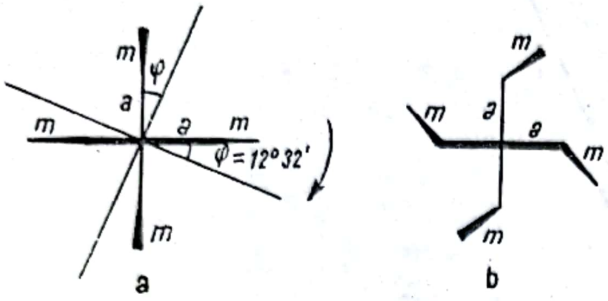


Fig. 151. — Muchiile *m a m* ale dodecaedrilor văzute după axa principală $\overline{4}$.

a — Plasarea lor în cele două planuri perpendiculare în dodecaedrii cu muchiile egale; *b* — Răsucirea muchiilor *m a m* prin suprimarea egalității celor 8 muchii *g* devenind egale între ele cîte 4. În Th_3P_4 răsucirea este $\varphi = 12°32'$.

Să observăm că pentru cei doi Th 6, doi P 8 unesc o *muchie comună m* între acești dodecaedri. Recunoaștem așadar consecvența înlănțuirilor după muchiile *m* și într-o asemenea structură compactă. Citind mai atent coordinatele z pentru muchiile *m*, cîte două vîrfuri $B-A$ și $A-B$, putem întocmi un tabel care să conțină precizate coordinatele acestor atomi de fosfor care, cîte doi, descriu muchiile *m* de înlănțuire ca și direcțiile în care aceste înlănțuiri se stabilesc. Săgețile unesc coordinatele acelor atomi de toriu ai căror dodecaedri de coordinare au muchiile *m* respective, comune.

Din tabelul 24 rezultă că pe fiecare direcție a celor trei axe de coordinate, ***Ox***, ***Oy*** și ***Oz*** au loc cîte 4 înlănțuiri prin muchiile *m* — coordinatele

TABELUL 24

Coordinatele z ale atomilor de Th din celula elementară care au ca muchii comune *m*, atomi de fosfor, cîte doi la vîrfurile *A* și *B* ale dodecaedrilor de coordinare și direcțiile de înlănțuire după axele de coordinate

Atomi de Th în poziția	Orientarea axei principale $\overline{4}$	Atomi de fosfor care figurează muchii *m* comune		Înlănțuirea dodecaedrilor după axa	Total înlănțuiri pe o direcție
		$B-A$	$A-B$		
0,0	*Ox*	16—20	4— 8	*z*	1+1
		22—22	2— 2	*y*	1
3	*Oz*	4—20	20— 4	*y*	1
		2—10	10— 2	*x*	1
6,6	O_y	22— 2	10—14	*z*	1+1
		4— 4	8— 8	*x*	1
9	*Oz*	8—16	16— 8	*y*	1
		10— 2	2—10	*x*	—
12,12	*Ox*	4— 8	16—20	*z*	—
		10—10	14—14	*y*	1
15	*Oz*	14—22	22—14	*x*	1
		16— 8	8—16	*y*	—
18,18	O_y	10—14	22— 2	*z*	—
		16—16	20—20	*x*	1
21	*Oz*	22—14	14—22	*x*	—
		20— 4	4—20	*y*	—

Total Th/celulă = 12 Total înlănțuiri 12

atomilor de fosfor fiind unite cu săgeţi — în celula elementară. La un asemenea grad de înlănţuire dodecaedrii vin în contact nu numai prin muchii ci şi prin feţe şi prin vîrfuri.

Feţele comune sînt triunghiurile scalene, aşa că fiecare Th este anturat de 8Th (la distanţa δ_3), aceştia formînd un dodecaedru mai mare, asemenea cu ThP_8 şi răsucit cu 90° faţă de acesta, în jurul axei $\bar{4}$. Cei patru vecini ai unui Th după muchiile *m* comune (la distanţa δ_5) descriu un tetraedru alungit. La o distanţă şi mai mare se găsesc alţi 8Th vecini prin vîrfurile dodecaedrilor acestora la vîrful poliedrului atomului de referinţă. Aceşti 8 atomi de Th se găsesc şi ei la vîrfurile unui dodecaedru mare.

În figura 146 s-a arătat că dodecaedrul de referinţă *A*, de pildă, se învecinează prin feţe comune cu dodecaedrii *B* şi *C*, prin muchia comună *m* cu *E*, şi prin vîrf comun, cu *D*.

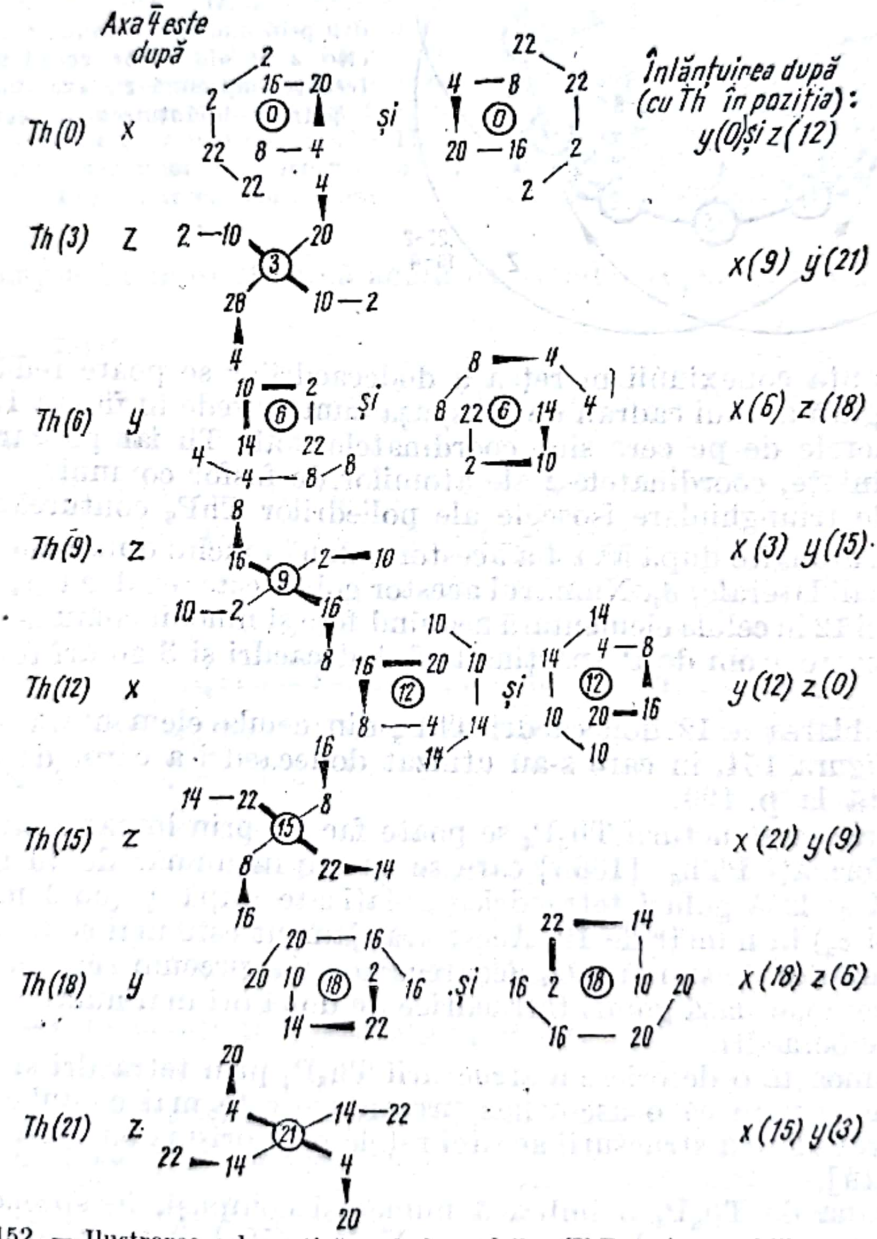


Fig. 152. — Ilustrarea schematică a dodecaedrilor ThP_8 prin muchiile *m* a *m* şi coordinatele pentru P, ca şi atomii de Th vecini prin muchiile *m*.

O figurare mai sugestivă a înlănțuirii dodecaedrilor ThP_8 se poate da prin muchiile *m* cîte două și *a* dintre ele la cele 8 nivele *z* ale celulei elementare. Coordinatele atomilor de P sînt la capetele acestor muchii, care pentru fiecare dodecaedru asigură continuitatea înlănțuirii pe două direcții perpendiculare, așa cum rezultă din figura 152.

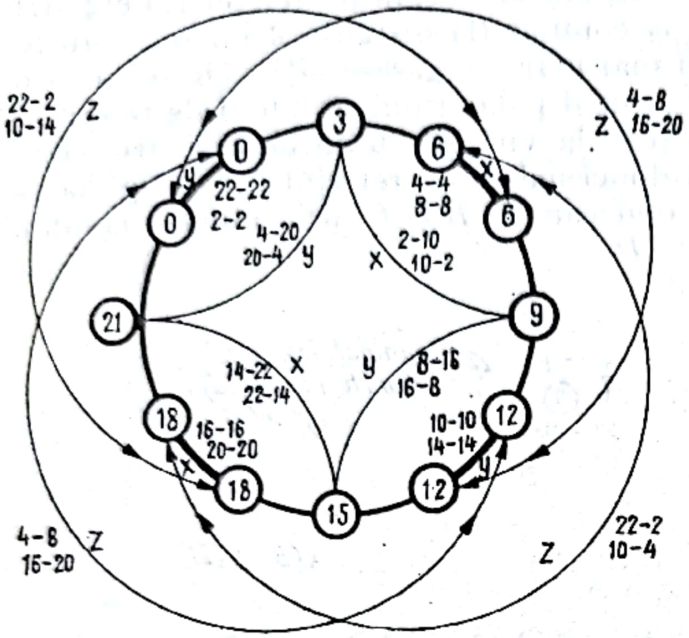


Fig. 153. — Cei 12 atomi de Th ai celulei elementare Th_3P_4 plasați pe cadranul unui ceas. Arcele de cerc unesc dodecaedrii prin muchiile comune *m* formate din cîte 2 P ale căror coordinate *z* sînt trecute împreună cu axa după care se petrece înlănțuirea dodecaedrilor.

Eleganța conexiunii în rețea a dodecaedrilor se poate reda simplu printr-o figură a unui cadran de ceas, așa cum se vede în figura 153.

Numerele de pe cerc sînt coordinatele *z* ale Th iar pe curbe, cele unite cu liniuțe, coordinatele *z* ale atomilor de fosfor comuni.

Fețele triunghiulare isoscele ale poliedrilor ThP_8 conturează goluri tetraedrice alungite după axa 4 a acestora, două muchii opuse ale lor fiind δ_1 și 4 muchii laterale, δ_4. Numărul acestor goluri este egal cu al dodecaedrilor, deci 12 în celula elementară neavînd fețe și muchii comune ci numai vîrfuri. Fiecare atom de P aparține la 6 dodecaedri și 3 goluri tetraedrice alungite.

Asamblarea a 12 dodecaedri ThP_8 din celula elementară se poate vedea în figura 154, în care s-au utilizat dodecaedri a căror desfășurată este arătată la p. 199.

Descrierea structurii Th_3P_4 se poate face și prin împachetarea octaedrilor deformați PTh_6 [1665] care se găsesc în număr de 16 în celula elementară și lasă goluri tetraedrice aplatizate după $\overline{4}$ (cu 2 muchii δ_5 și 4 muchii δ_3) în număr de 12. Acest aranjament este mai compact decît cel al octaedrilor de simetrie O_h deoarece aceștia, precum se știe, în aranjamentul compact lasă goluri tetraedrice de două ori mai numeroase decît numărul de octaedri.

Se cunoaște o descriere a structurii Th_3P_4 prin tetraedri și octaedri [1580] dar se pare că o asemenea prezentare este mai complicată. S-a făcut și o revedere a structurii acestei rețele prin prisma energiei electrostatice [549].

Rețeaua de Th_3P_4 o îmbracă numeroși compuși, în special cei ai lantanidelor cu elementele din grupele V A și VI A (exceptînd azotul și oxigenul).

Scanned with OKEN Scanner

Poziţiile dodecaedrice sînt ocupate de elementele lantanidice [1373]. Se cunosc şi soluţii solide [896] care există în largi domenii de compoziţie [2340].

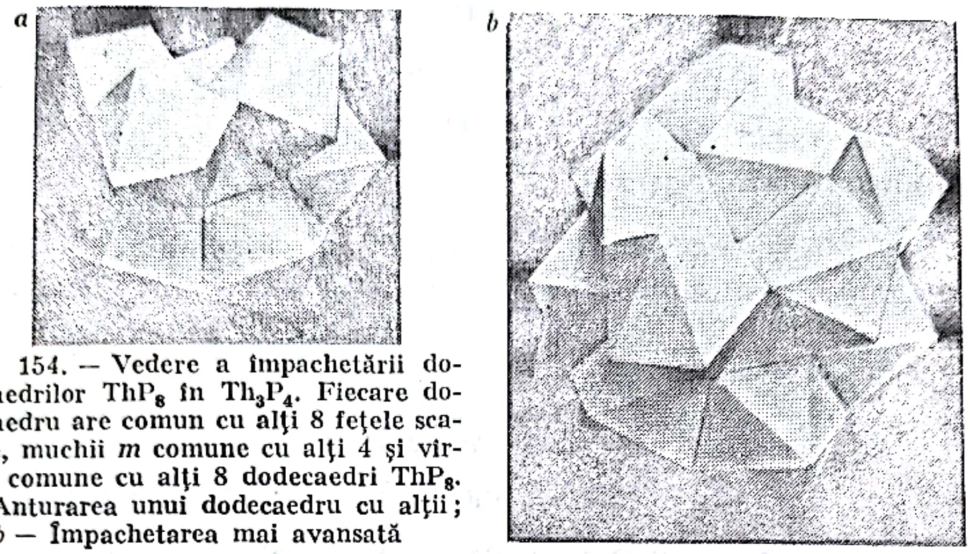


Fig. 154. — Vedere a împachetării dodecaedrilor ThP_8 în Th_3P_4. Fiecare dodecaedru are comun cu alţi 8 feţele scalene, muchii *m* comune cu alţi 4 şi vîrfuri comune cu alţi 8 dodecaedri ThP_8. *a*—Anturarea unui dodecaedru cu alţii; *b* — Împachetarea mai avansată

Compuşii cunoscuţi pînă acum ca avînd o reţea de tip Th_3P_4, sînt :

Eu_3S_4 [2811]

$AgLn_5S_8$* : Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy [189]

$TlLa_5X_8$: X = S, Se, Te [2368]

$CaLn_2S_4$** : Ln = Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y [2262]

$SrLn_2S_4$: Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y [2263], Dy [2601]

$BaLn_2S_4$: Ln = Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y [2263], Sm [2601]

$PbLn_2S_4$: Ln = Nd, Sm, Gd [2264, 2601]

$SmLn_2S_4$ şi $EuLn_2S_4$: Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy [2998]

$YbLn_2S_4$: Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Y [2998]

An_3S_4 : An = Np, Pu [1897]

La_3Se_4 [1374]: $PrSe_4$ [1478]

$SrLn_2Se_4$: Ln = Tb, Dy, Er, Yb, Lu, Y, [2263];

$BaLn_2Se_4$: Ln = Sm, Gd, Dy, Er, Yb, Lu, Y [2263]

$EuLn_2Se_4$: Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y [2840]

Structura compuşilor $EuGd_2Se_4$ şi $EuTb_2Se_4$ nu este de tip Th_3P_4 [2840].

Ln_3Te_4 : Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm [2249], La [58, 59]

$CaLn_2Te_4$: Ln = lantanid uşor [2247]

* Ag ocupă statistic poziţii dodecaedrice.
** Formele de temperatură înaltă (T>900°).

$PbLn_2Te_4$: Ln = lantanid ușor [58]

U_3Te_4 [3255, 3277]

Th_3E_4 : E = P, As [3255]; U_3E_4 : E = As[3255, 3277], Sb, Bi [3255]

Ln_3Sb_4 : Ln = La, Ce, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Yb [1360]

Ln_3Bi_4 : Ln = La, Ce, Pr, Nd, Gd, Tb [1360]

Ln_3Ge_4 : Ln = La, Pr [1360]

Este interesant de remarcat că se cunosc compuși în care elementele partenere lantanidelor ocupă poziții dodecaedrice formînd o rețea anti-Th_3P_4, ca de pildă în :

La_4Rh_3 [2797, 3083]

Ln_4As_3 : Ln = Ce, Pr [2197, 2472], Yb [2197]

Ln_4Sb_3 : Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Y [1042], Yb [349, 1042]

Ln_4Bi_3 : Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Yb [1042]

Zn_4Sb_3 [1665].

Probabil că și carburile de scandiu și aluminiu Sc_4C_3, cubic [1661] și Al_4C_3 sînt de acest tip.

Numeroase calcogenuri de lantanide de forma Ln_2E_3 adoptă rețeaua de Th_3P_4 lăsînd neocupate unele goluri dodecaedrice, și anume din 9 rămîne unul neocupat, după cum rezultă și din următoarele formule coordinative :

$Th_3^{[8]}P_4^{[6]}$ multiplicat cu 3 : $Th_9^{[8]}P_{12}^{[6]}$

$Ln_2E_3 = Ln_2^{[8]}E_2^{[5]}E^{[6]}$ multiplicat cu 4 : $Ln_8^{[8]}E_8^{[5]}E_4^{[6]}$ (tip C) [2811]

Asemenea formule de coordinație ar fi corespunzătoare pentru Ce_2Si [2811, 3277]. O examinare mai atentă a structurii a dus la diferențieri coordinative între lantanide diferite, ca de pildă

$Ln^{[8]}Ln^{[7]}S_3^{[5]}$ (tip A) : Ln = La—Dy [2811]

$Ho^{[7]}Ho^{[6]}S_2^{[4]}S^{[5]}$ tip (D) [2811]

$Yb_2^{[6]}S_3^{[4]}$ (tip E) [2811]

În compușii de tip A coordinanța 7 este prezentată ca prismatic trigonală+1, iar coordinanța 8, ca prismatic trigonală+2 (de tip $PuBr_3$) [2406, 2811].

Structuri înrudite cu rețeaua Th_3P_4 revin următoarelor sulfuri: $La_{3-x}S_4$ [1580]; Ce_2S_3 [135]; γ-Ln_2S_3 : Ln = Dy, Ho [3075];

Ln_2S_3 : Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd [217, 297].

Scanned with OKEN Scanner

Asemenea calcogenuri cunosc mai multe forme cristaline [217, 296], din care unele sînt de tip Th_3P_4 :

Ln_2S_3 : 77 kbari și 2000°C Ln = Ho, Er, Tm, Yb, Lu și Y [875]

An_2S_3 : An = Ac [3277], Np [1897], Pu [1897, 2406, 3277], Am (γ-Am_2S_3) [744]

Ln_2Se_3 : Ln = La, Ce, Nd, Sm [267], Ho, Er : 68 kbari și 1800° [875], Pr, [267, 1478], Gd [267, 1374]

$Pr_{3-x}Se_4$ [1478]

γ-Pu_2Se_3 [1898]

Ln_2Te_3 : Ln = La [726, 896, 2228, 2249], Ce, Pr [2228, 2249], Nd [2228]

$La_{3-x}Te_4$ [896]

Numeroase sisteme din aceste clase de substanțe s-au cercetat structural. S-a constatat că multe structuri adoptă rețeaua de tip Th_3P_4 numai la temperaturi și presiuni înalte [874] și structura — în aceleași condiții — variază în funcție de numărul de ordine al lantanidului [2264, 3088]. De asemenea, s-au cercetat foarte multe soluții solide ale calcogenurilor de lantanide ușoare cu cele grele [2841, 3099] sau de lantanide cu alte calcogenuri [765, 2369].

Structură de tip anti-Th_3P_4, mai exact, de tip anti-Ce_2S_3, s-a găsit pentru fosfura de bariu, Ba_3P_2 [1843, 1844].

Din cele arătate reiese clar cît de frecventă este rețeaua de tip Th_3P_4 în compușii acelor elemente pentru care coordinanța 8 este obișnuită.

2.5.4.2. Rețele de tip zircon. Structura ortosilicatului de zirconiu, zirconul, $ZrSiO_4$, a fost determinată de mult timp și a format obiectul a numeroase studii [316, 317, 1281, 2915, 2929, 3069, 3070, 3071, 3256]. Celula elementară a acestei rețele [394, 2915] este arătată în figura 155.

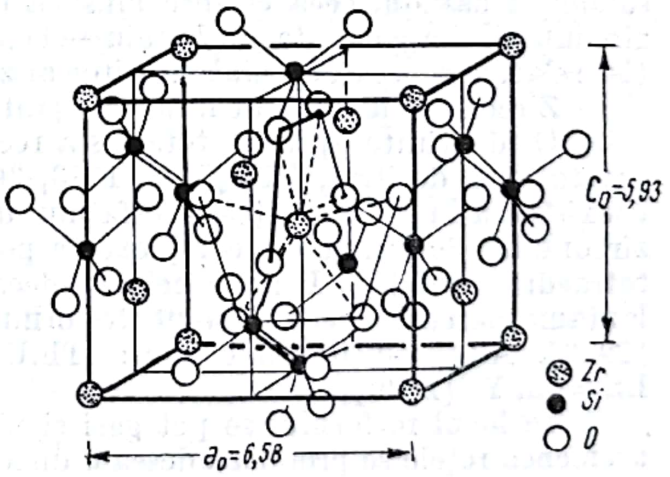


Fig. 155. — Celula elementară din rețeaua tetragonală a zirconului $ZrSiO_4$ [2915].

Mai tîrziu s-a recunoscut dodecaedrul ca poliedru de coordinare a zirconiului cu 8 atomi de oxigen [259, 1683]. Folosind notațiile Hoard [1342] (v. p. 172), pentru muchiile dodecaedrului, recunoaștem cu ușurință din modelul celulei elementare că muchiile *m* sînt comune dodecaedrilor ce se înlănțuiesc în direcțiile *Ox* și *Oy* iar pe direcția *Oz* tetraedrii de

SiO_4 chelatizează muchiile *a* ale dodecaedrilor. Pe verticală există deci o succesiune alternativă de dodecaedri ZrO_8 și de tetraedri SiO_4, așa cum rezultă din construcția poliedrică a acestei rețele (figura 156).

Dodecaedrii din această rețea nu sînt distorsionați întrucît conțin muchiile *a* și *m* în două planuri perpendiculare, cu simetria D_{2d} —$\bar{4}2m$.

Fiecare atom de oxigen este coordinat la un atom de siliciu tetraedric și la doi atomi de zirconiu dodecaedrici, la unul prin vîrful *A* iar la celălalt prin vîrful *B* al poliedrului de coordinare. Formula de coordinație ce revine zirconului este deci $Zr^{[8]}\,Si^{[4]}\,O_4^{[2]}$ sau mai exact $Zr^{[4A+4B]}Si^{[4]}O_4^{[A+B+1]}$

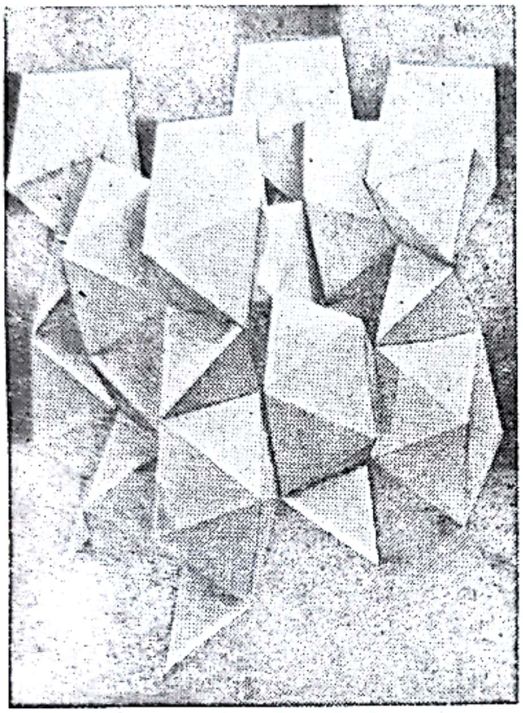


Fig. 156. — Înlănțuirea dodecaedrilor ZrO_8 după muchiile *m*, în două direcții perpendiculare în planul orizontal și alternanța lor pe verticală cu tetraedri de SiO_4 care chelatizează muchiile *a* ale dodecaedrilor.

Silicatul analog de hafniu, $HfSiO_4$ [2602] hafnonul, are exact aceeași structură, din care cauză în natură se găsesc varietăți de zircon ca soluții solide cu hafnon, ceea ce înseamnă că pozițiile dodecaedrice în rețeaua zirconului sînt ocupate de hafniu — la întîmplare — potrivit concentrației relative a acestui metal însoțitor al zirconiului [2929].

Zircon s-a identificat în unele eșantioane de material selenar [2442].

O identitate aproape totală s-a recunoscut între zircon și xenotim, ortofosfatul de itriu, YPO_4[548, 1683, 3069, 3071], ceea ce face posibilă coexistența în aceeași rețea a fosfatului de itriu și de lantanide în rețeaua zirconului. Soluții solide complexe se pot forma prin ocuparea pozițiilor tetraedrice cu Si și P iar a celor dodecaedrice cu zirconiu, itriu sau un lantanid oarecare, ceea ce se poate formula $(Zr,Ln)(Si,P)O_4$: Ln=Ln, Y [2929]. Alte soluții solide sînt: $(Th,U)SiO_4$ [2928], $(Th,Ln)(Si,P)O_4$; Ln=Ln, Y [2929].

În locul fosforului se pot găsi și niobiu respectiv tantal [2929]. În asemenea rețele se produce adesea o distorsionare mai mult sau mai puțin avansată (v. p 208—211).

Printre numeroasele substanțe cu rețea de tip zircon [394] se află și săruri obținute sintetic. Asemenea compuși sînt:

$CaCrO_4$ [231]

$AnSiO_4$: An = Th, Pa, U, Np, Pu, Am [1552]

Scanned with OKEN Scanner

$AnGeO_4$: An = Th, Pa, Np, Pu [1552]

ScE^VO_4 : E^V = P, As, V [2693]

YE^VO_4 : E^V = P, As [2692, 2693, 3161], V [2027, 2692, 2693], Cr [2692, 2694]

MV^VO_4 : M = Ce^{III} [2689, 2693], Pr [2690, 2693], Nd [2027, 2691, 2693, 3136]

$PrCrO_4$* [2690, 2692]

$NdCr^VO_4$ [752, 2691]

PmE^VO_4 : E^V = As, V, Cr [3136]

SmE^VO_4 : E^V = As [2693, 3136], V [2027, 2693, 3136], Cr [752, 2694]

EuE^VO_4 : E^V = V [2027, 2693], Cr [2694]

GdE^VO_4 : E^V = As, V [2693], Cr [2694]

$LnPO_4$: Ln = Tb — Lu [2693], Er [2265]

$LnAsO_4$: Ln = Tb — Lu [2693]

$LnVO_4$: Ln = Tb — Lu [2693], Ce — Lu [936], Er = [2265]

$Ce^{IV}V^{IV}O_4$: [3267]

$LnCr^VO_4$: Ln = Tb — Lu [2694]

$ThGeO_4$: [231]

$TaBO_4$: [231]

$BiPO_4$: [2693]

Y_2SiMoO_8 : [329]

Sulfatul de calciu anhidru, anhidritul $CaSO_4$ [778, 3119] are reţeaua zirconului : dar reprezentările curente îl descriu ca o reţea diferită, deoarece se consideră succesiunea tetraedrilor şi dodecaedrilor după o altă axă (*Ox* sau *Oy*) decît axa *Oz*. Structură de zircon au şi sărurile

$CaCrO_4$ [2692]; $Ca_2B(OH)_4AsO_4$ [2404]; $NaBF_4$ [1346, 1356]; $NaAlF_4$, $KAlCl_4$, $KYCl_4$ [2889]

şi probabil şi halogenurile duble următoare :

$Ga^IGa^{III}Cl_4$ [1050, 3246]; $Ga^IGa^{III}Br_4$ [3248]; Ga^IAlBr_4 [689];
$Tl^ITl^{III}Cl_4$ [3161]; $Tl^ITl^{III}Br_4$ [1292]

Unele lucrări discută caracteristici ale reţelei de tip zircon în ce priveşte tipul de hibridizare a orbitalilor atomici [2496] sau expansiunea termică care se petrece după axa *c*, care este paralelă cu succesiunea de

* Acest compus este dimorf, are şi o formă de huttonită [2690].

tetraedri și dodecaedri, într-o măsură cu atît mai mare, cu cît legăturile interatomice sînt mai slabe [231]. În acest sens expansiunea termică crește în ordinea :

$ThGeO_4 < TaBO_4 < CaCrO_4 < NaIO_4$ [231]

Distorsiunea Jahn-Teller este discutată în rețeaua vanadatului de disprosiu, $DyVO_4$ [1056].

Rețeaua zirconului apare la unele structuri la circa 40 kbari, ca de pildă pentru compușii (cifrele romane indică formele polimorfe ce diferă prin orientarea tetraedrilor ED_4 în rețea) :

$NaBF_4$ (I–IV); $NaClO_4$ (I–III); MSO_4 : M= Ca, Ba; $AgMnO_4$ [2353].

Aceeași rețea revine și perbromatului de potasiu, $KBrO_4$ [2777], ca și unor soluții solide $(La,Ln)PO_4$: Ln=Nd, Eu [2956] și $(Y,Ln)PO_4$: Ln=Nd, Eu [2956].

2.5.4.3. Tipuri de rețele formate prin distorsionarea zirconului. Se cunosc mai multe rețele ce rezultă prin distorsionarea zirconului, cum sînt tipurile scheelitei, fergusonitei sau huttonitei, considerate ca rețele de referință. În toate aceste forme distorsionate principiul de construcție rămîne același : unirea dodecaedrilor, după două direcții perpendiculare, prin muchiile comune *m* și chelatizarea prin muchiile *a* cu grupe EO_4 — tetraedrice.

2.5.4.3.1. Rețele de tip scheelit, $CaWO_4$. Distorsionarea zirconului are loc prin alungirea accentuată a celulei elementare a zirconului după axa *Oz*, deci după axa $\bar{4}$ a dodecaedrilor ce se alungesc și ei în această direcție, așa cum se observă din figura 157.

Se observă că dodecaedrii alungiți (pentru care s-ar potrivi desfășurata redată în figura 149) sînt răsuciți în jurul axei $\bar{4}$ (axa *Oz*) și în același timp muchiile *a* ies din planul *m a m* al dodecaedrilor cu un unghi $\varphi = 4°27'$ [1665] (v. și fig. 151).

De la primele determinări de structură a acestui tip de rețea [2915, 3069, 3070, 3071, 3072] pînă acum s-au găsit numeroși compuși care se organizează în acest tipar :

$NaIO_4$ [231, 1251, 1394, 1522, 2915]; $NaTcO_4$ [2702]; $NaReO_4$ [1394, 2702]; KIO_4 [1394, 2787, 2915]; $KReO_4$ și $TlReO_4$ ($t > 123°$) [1394]; $KRuO_4$ [2787]; $KCrO_3F$ [1394, 1570]; $KCrO_3Cl$ [1308]; $KBrF_4$ [2186]; $RbIO_4$ și $RbReO_4$ [1394]; $CsReO_3S$ [1658]; $AgTcO_4$ [2702]; $AgReO_4$ [1394, 2702]; $CaMoO_4$ [44, 763, 1633, 2915, 3072]; $CaWO_4$ [763, 764, 1394, 2745,2915, 3072]; $SrMoO_4$ [763, 1394, 1632]; $SrWO_4$ [1394]; $BaMoO_4$ [763, 2915, 3072]; $BaWO_4$ [763, 1394, 2356, 2915, 3072]; $LnWO_4$(?) Ln = Nd, Yb [1120]; $PbMoO_4$ [763, 2915, 3072]; $PbWO_4$ [763, 1739, 2356, 2915, 3072]; $CdMoO_4$ [44, 763, 764, 1394]; $LnNbO_4$: Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy și Yb [1120].

Aceste săruri de metale bivalente pot forma soluții solide între ele precum și cu limite de miscibilitate cu compușii $ZnMoO_4$, $ZnWO_4$ și $MgWO_4$ [763] sau cu $CuWO_4$ [1394].

Scanned with OKEN Scanner

Alţi compuşi ce formează reţele de tip scheelit sînt :

$AnGeO_4$: An = Th, Pa [1552]

$MCrF_4$: M = Ca, Ba [840], Sr [840, 3095]

$MCuF_4$: M = Ca, Sr [3095]

$MZnF_4$: M = Ca, Sr [2657]

$LnLiF_4$: Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y [3098], Y [2732]

$MAgF_4$: M = Ca, Sr, Ba, Cd, Hg [2186]

$KLn(MoO_4)_2$: Ln = La, Ce, Pr, Nd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y [1608]

$KLn(WO_4)_2$: Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm ; Eu — Lu (izostructurali dar nu de tip scheelit) [2850]

$MLa(MoO_4)_2$: M = Li, Na, K [380, 2785]

$MLa(WO_4)_2$: M = Li, Na, K [380, 2785]

$MCe(WO_4)_2$: M = Na, K [2785]

$MSi(MoO_4)_2$: M = Li, Na, K [2785]

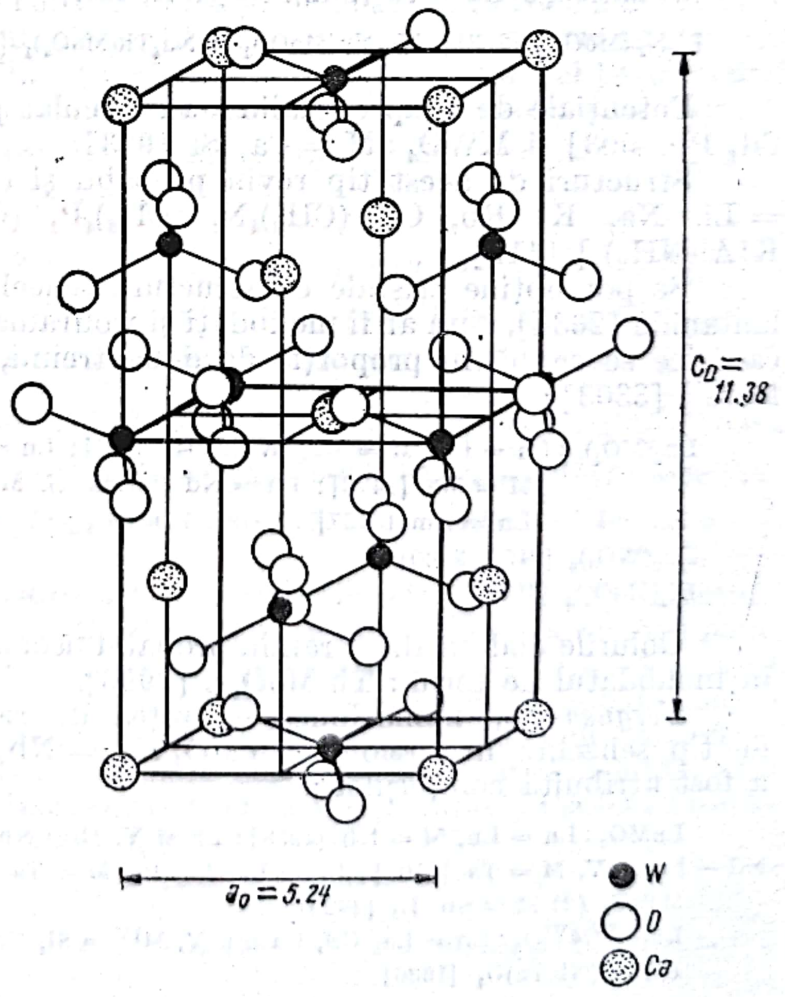


Fig. 157. — Celula elementară din reţeaua tetragonală a scheelitei $CaWO_4$ [2921].

Alte serii de săruri duble cu această structură sînt :

$LiLn(MoO_4)_2$: Ln = La — Lu, Y și $KLn(MoO_4)_2$: Ln = La, Ce, Pr, [2051]; $LiLn(WO_4)_2$: Ln = Nd, Sm, Eu și Gd [1610, 2851], La, Pr [1610]

$KLn(WO_4)_2$: Ln = La, Ce, Pr, Nd [1609]

$NaLn(MoO_4)_2$ și $NaLn(WO_4)_2$: Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Y [2053]

β-$RbLn(MoO_4)_2$ (la temp. înaltă) : Ln = La, Pr, Nd [2051, 2052]

α-$RbLn(MoO_4)_2$: Ln = Er, Tm, Yb și Lu [2052], Tm [2051], La [3023] $CsLa(MoO_4)_2$ [2051].

Alți termeni ai seriilor sau alte forme cristaline ale compușilor de mai sus formează rețele îndeaproape înrudite, în variante monoclinice, hexagonale sau altele [1609, 1610, 2051, 2052, 2851].

S-au sintetizat compuși în care s-au inclus elemente radioactive, care au rețele de tip scheelită. Astfel s-au inclus urme de prometiu în rețeaua molibdatului de calciu $Ca(Pm)MoO_4$ [1633] și de stronțiu $Sr(Pm)MoO_4$ [1632], și s-au preparat molibdați micști ai actinidelor, ca următorii :

$Na_2An(MoO_4)_3$: An = Th [1012], Np [1012, 2231]

$Li_4Np(MoO_4)_4$ [2231], $Na_4Np(MoO_4)_4$ și $Na_4Th(MoO_4)_4$ [1012, 2231].

Potențiale de cîmp cristalin s-au calculat pentru $MMoO_4$: M = Ba, Cd, Pb [903] și MWO_4 : M = Ca, Sr [903].

Structuri de acest tip revin probabil și compușilor $MGaH_4$: M = = Li, Na, K, Rb, Cs, $(CH_3)_4N$, $(CH_3)_4P$, $(CH_3—CH_2)_4As$ [3296] și $K[Al(NH_2)_4]$ [412].

Se pot obține cristale cu structura scheelitei ale unor compuși de lantanide [2634], cum ar fi molibdați și wolframați, în care golurile dodecaedrice se ocupă în proporție de două treimi, rezultînd „structuri defecte" [3303] :

$Ln_2(MO_4)_3$: Ln = Ln, M = Mo, W [3304, 3305]; Ln = Nd (forma α), M = Mo [1472]; Ln = Nd (forma α), M = W [2150]; Ln = Pm [3137]

$Eu_2(WO_4)_3$ [2150, 2980]

$Bi_2(MoO_4)_3$ [1967]

Golurile dodecaedrice rămîn probabil neocupate în proporție de 50% în molibdatul de toriu : $Th(MoO_4)_2$ [2996].

Fergusonita, monoclinică ca rețea de referință pentru structuri de tip scheelită distorsionată YMO_4 : M = Nb, Ta (și amestec) [2923] a fost atribuită compușilor :

$LnMO_4$: Ln = Ln, M = Nb [1958]; Ln și Y, M = Nb, Ta (și amestec) [2923]; Ln = Nd — Lu și Y, M = Ta [2505]; Ln = La, Ce, Pr, M = Ta [1694]

$MTaO_4$ (?) M = Sb, Bi [2923]

$Ln_2M^{IV}M^{VI}O_8$: Ln = La, Gd, Lu sau Y, M^{IV} = Si, Ge, Ti, M^{VI} = Mo, W [329]

$(Y,Ln)(Nb,Ta)O_4$ [1636]

Scanned with OKEN Scanner

Numeroase reţele descrise ca monoclinice nu sînt raportate la tipul fergusonit sau huttonit, de asemenea monoclinic. Simetria hexagonală pentru unele din asemenea reţele este de asemenea constatată. Toate aceste forme ce se abat puţin de la simetria reţelei de scheelit se găsesc la unii compuşi ai lantanidelor în săruri simple şi complexe cu tetraoxo-anioni ai metalelor din blocul *d* al elementelor. Detalii în legătură cu compuşii, soluţiile solide şi condiţiile de formare a reţelelor de acest gen se găsesc în lucrări ca de pildă [159, 479, 561, 752, 1609, 1610, 1616, 1744, 2051, 2052, 2160, 2374, 2583, 2849, 2851, 3084, 3137].

Este interesant de remarcat că uneori reţelele de tip zircon, la presiune mare, se modifică în reţeaua scheelitei aşa cum se petrece cu zirconul însuşi la 900°C şi 126 kilobari [2471]. De asemenea polimorfismul ortovanadatului de ceriu [3267] se atribuie izomeriei de valenţă $Ce^{III}V^{V}O_4$ — monoclinic şi $Ce^{IV}V^{IV}O_4$ — tetragonal.

2.5.4.3.2. Reţele de tip huttonită, $ThSiO_4$. Prin distorsionarea reţelei tetragonale a zirconului este posibil ca prin mici deplasări să apară o altă simetrie de ansamblu, ca aceea hexagonală în fosfatul $GdPO_4$ [1695] şi, probabil, în vanadatul de gadoliniu $GdVO_4$ [2378], sau aceea monoclinică din huttonită $ThSiO_4$ [2689, 2696]. Aceste mici diferenţieri în deformare pentru reţele chimic unitare nu împiedică însă formarea de soluţii solide, de amestecuri izomorfe în foarte mare varietate. Cea mai bună dovadă pentru aceasta o constituie nisipul monazitic în care amestecurile izomorfe includ toate lantanidele, itriul, zirconiul, toriul, uraniul şi calciul, iar ca grupe EO_4 se înlănţuie fosfatul, silicatul şi sulfatul [300] unind într-o reţea omogenă amestecurile chimice cele mai complexe cu putinţă.

Reţele chimic unitare de tip huttonită, specifice şi monazitei, s-au determinat pentru următorii compuşi :

$LaPO_4$ [1695, 2077, 2689, 2693]; $LaAsO_4$ şi $LaCrO_4$ [2689, 2693]; $LaVO_4$ [2689, 2691, 2693]; $CePO_4$ [121, 1695, 2077, 2224, 2689, 2693]; $CeAsO_4$ [2689, 2693]; $PrPO_4$ [2077, 2690, 2691, 2693]; $PrCrO_4$* [2690]; $PrAsO_4$ [2690, 2691, 2693]; $NdPO_4$ şi $NdAsO_4$ [1695, 2077, 2690, 2691, 2693]; $LnPO_4$: Ln = Sm—Tb [2693]; $YbSO_4$ [121]; $SrCrO_4$ [2689, 2691, 2695]; $BiAsO_4$ [2693]; $KLa(CrO_4)_2$ [2695]; $KCrO_3Cl$ [1308]; $CaAn(PO_4)_2$: An = Th, U [1091]; $MTh(PO_4)_2$ şi $MTh(AsO_4)_2$: M = Ca, Sr, Ba, Cd, Pb [2696]

2.5.4.3.3. Alte reţele înrudite. O determinare relativ recentă a structurii permanganatului de potasiu [2236] conţine o descriere a coordinării potasiului cu 8O în formă de antiprismă neregulată. Dar se pare că această geometrie se apropie mai mult de simetria dodecaedrică, probabil într-o reţea de zircon mult distorsionată. Înlănţuirea prin muchiile *m* însă se recunoaşte şi aici. Substanţe similare sînt $BaSO_4$ (cu care $KMnO_4$ este izomorf), $SrSO_4$, $SrSeO_4$, $BaSeO_4$, $BaCrO_4$, $KClO_4$, $RbClO_4$, $CsClO_4$, $TlClO_4$, KBF_4, $CsBF_4$ [966, 2915], $PbCrO_4$ [3161] şi altele.

---

* $PrCrO_4$ este dimorf, prezentînd şi o formă de zircon ($Cr^{III}Cr^{V}O_4$ nu poate exista din cauza reacţiei redos „intramolecuare").

Perclorații alcalini la o anumită temperatură devin cubici deoarece ionul $ClO_4^{\ominus}$ se rotește liber asumîndu-și o simetrie sferică în aceștia [966]:

	$NaClO_4$	$KClO_4$	$RbClO_4$	$CsClO_4$
N.C. la temperatură joasă	8	12	12	12
Temperatura de tranziție (°C)	309	~300	279	231
Temperatură înaltă	structuri cubice cu liberă rotație			

Tetrahidroxo-boratul de calciu conține Ca dodecaedric și borul tetraedric, cu rețea de zircon sau scheelită distorsionată, probabil, $Ca[B(OH)_4]_2$ [3309, 3310]. $SrCrO_4$ fiind din această serie, este probabil că toate aceste substanțe sînt cu structura îndeaproape înrudită cu cea a huttonitei. Distorsionarea este însă atît de avansată încît se ajunge la N.C. = 12, așa cum rezultă și din proiecția celulei elementare a sulfatului de bariu din figura 158.

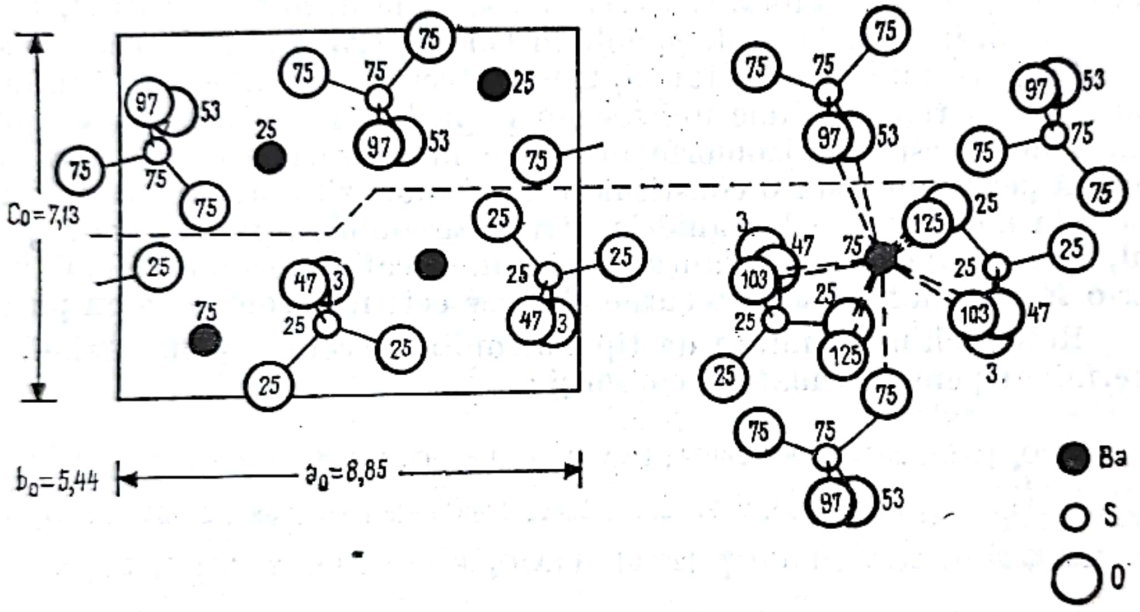


Fig. 158. — Proiecția celulei elementare a $BaSO_4$ pe axa *Oy*. Numerele din cercuri reprezintă procente din cota *z* a celulei elementare ce revine atomilor respectivi [2921].

2.5.4.4. Principiul de construcție al rețelei granaților. Granații formează o clasă vastă de compuși ce se găsesc în natură, fiind uneori frumos cristalizați (folosiți ca pietre prețioase). Numeroase substanțe din această clasă s-au sintetizat din care unele sînt de importanță tehnologică, avînd în vedere proprietățile lor magnetice remarcabile. Poate fi dată formula generală: $A_3B_2C_3D_{12}$, în care A, B și C sînt atomi metalici, și de Si, iar D sînt atomi de F sau O și uneori OH.

Descrierea structurii acestei clase de substanțe devine mai ușoară dacă analizăm modul de alcătuire a unor rețele îndeaproape înrudite cu cea a granaților. O asemenea rețea rezultă dacă simplificăm compoziția: făcînd ca D să lipsească din rețea și ca A să fie identic cu C. Ar rezulta formula unui aliaj de tip binar A_6B_2 sau stoechiometric A_3B.

Structura acestui tip de aliaj este relativ simplă. Celula elementară este constituită dintr-un cub cu interior centrat format de atomii B iar atomii A ocupă cîte doi, feţele cubului respectiv, în felul indicat în figura 159.

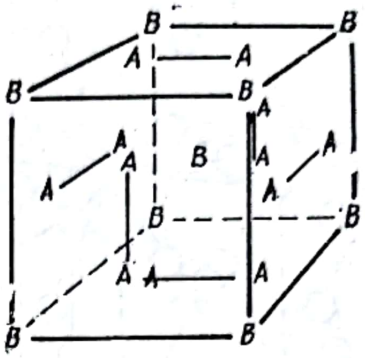
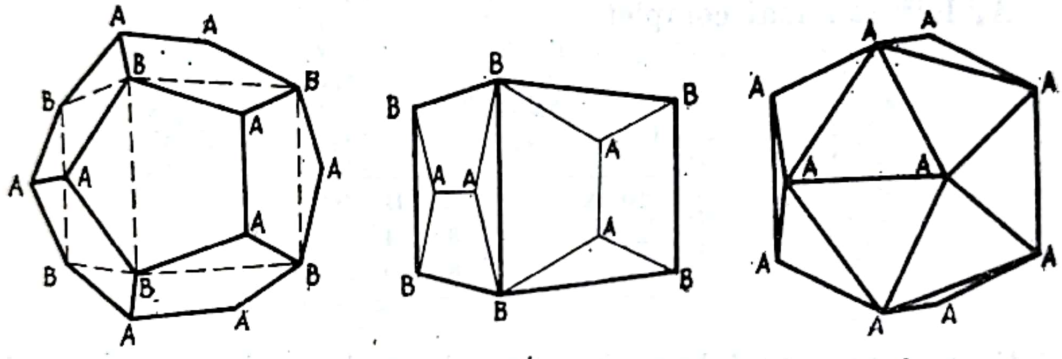
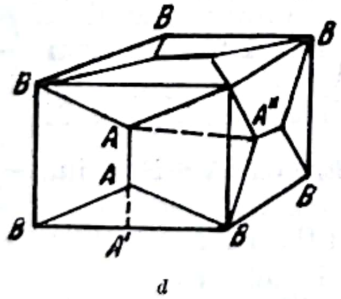


Fig. 159. — Celula elementară a unui aliaj A_3B. Cubul centrat intern format de B este „dublu centrat" pe feţe cu A.

Distanţele $B-A$ şi $A-A$ sînt egale cu proiecţiile muchiilor unui dodecaedru pentagonal pe feţele cubului ce-l formează 8 din vîrfurile lui, aşa cum se arată în figura 160 (vîrfurile icosaedrului se proiectează la fel).



a *b* *c*



d

$$BB = l,$$

$$AA' = \frac{l}{4}, \qquad AB = \frac{l}{4}\sqrt{5},$$

$$AA = \frac{l}{2}, \qquad AA'' = \frac{l}{4}\sqrt{6}.$$

Fig. 160. — *a*) — Vedere a unui dodecaedru cu linii punctate pentru muchiile cubului format din 8 vîrfuri ale lui; *b*) — Vedere a cubului pe feţele căruia sînt proiectate muchiile dodecaedrului pentagonal; *c*) — Vedere a unui icosaedru ce-şi proiectează pe cub cele 12 vîrfuri la fel ca şi dodecaedrul pentagonal care-i este dual; *d*) — Distanţe caracteristice în celula elementară de tip A_3B.

Dacă muchia cubului are lungimea l (distanţele $\overline{BB}$) atunci $\overline{AA}$ este $\frac{l}{2}$ şi distanţele punctelor A la muchie, $\overline{AA'} = \frac{l}{4}$. Reţeaua este deci alcă-

tuită din cuburi cu interior centrat pe fețele cărora se înlănțuiesc — pe cele 3 direcții perpendiculare — atomii A. Coordinarea reciprocă se observă în figura 161.

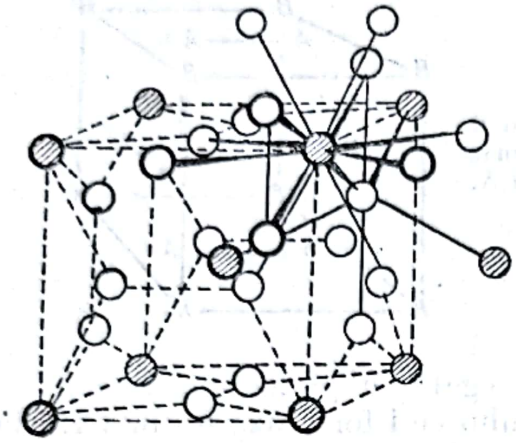


Fig. 161. — Coordinarea reciprocă într-un aliaj A_3B. Atomii B sînt coordinați cu 12 A la distanțe egale $\left(\frac{l}{4}\sqrt{5}\right)$ icosaedric iar atomii A de 4 B la aceeași distanță, după un tetraedru aplatizat. Coordinanța totală a atomilor A este 14, după o antiprismă hexagonală bipiramidată, cu 2A din același lanț (la distanța $\left(\frac{l}{2}\right)$ și cu alți 8 A $\left(\text{la distanța } \frac{l}{4}\sqrt{6}\right)$ din lanțuri vecine [3177].

○ = A ; ◍ = B.

Formula de coordinație ce revine componenților este $A_3^{[4]}B^{[12]}$ sau mai complet

$$A_3^{[4]}B^{[12]}$$

1,00

10 A	14 B
2 :0,89	8 :1,54
8 :1,09	6 :1,80

dacă ținem cont numai de vecinii care diferă chimic între ei. În realitate coordinanța lui A este mai mare deoarece se învecinează cu alți 2A din același lanț la distanță mai mică decît A—B · $\left(\text{A—A fiind numai } \frac{l}{2}\right)$ și cu 8A din lanțuri vecine perpendiculare (cîte 4 într-un plan cu 2B cu care formează hexagoane) la distanță ceva mai mare ca A—B $\left(\text{fiind } \frac{l}{4}\sqrt{6}\right)$.

În acest fel, în două planuri vecine se află 12 atomi în contact cu atomul A după o antiprismă hexagonală pe bazele căreia se află cîte o piramidă hexagonală cu vîrful în *A* vecin din același lanț.

În ce privește tipul acesta de rețea (notația atribuită în *Strukturbericht* este *A* 15) el a fost considerat inițial ca fiind propriu celei de a doua forme admise pentrul wolfram, numit β-wolfram. S-a constatat însă că wolframul pur este monomorf, cubic cu interior centrat. S-a admis apoi această rețea ca tip pentru suboxizi ca W_3O și Cr_3O. Dar în urma unor analize atente s-a constatat că oxigenul este conținut nestoechiometric și mult sub raportul indicat de aceste formule. Se admite azi că numai concentrații foarte mici de oxigen (uneori sub 1 %) sînt suficiente ca aceste

metale să adopte reţeaua de tip *A* 15. Reţeaua de referinţă pentru compuşi de acest tip este luată ca cea a siliciurii de tricrom Cr_3Si. UH_3 este cu această structură [3184]. Frecvenţa cu care apare această reţea o arată şi tabelul 25 care conţine compuşii cunoscuţi pînă în prezent şi cu o stoechiometrie precisă. Unele din aceste aliaje sînt remarcabile prin proprietăţi supraconductoare [1949].

Pe lîngă compuşii chimici din tabelul 25 s-au mai semnalat 53 compuşi nestoechiometrici (3 binari şi 50 ternari) şi încă 19 alte soluţii solide ce au această reţea ordonată [2494]. Similar este clădit şi Rh_3Bi_{12} [2360].

Principiul de construcţie a reţelei granaţilor este exact acelaşi cu aliajele A_3B, cu deosebirea că se diferenţiază şi atomii C şi D aşa cum arată formula generală $A_3B_2C_3D_{12}$ (pe aceştia din urma momentan să nu-i considerăm).

TABELUL 25

Compuşi de tip Cr_3Si (*A* 15) [2157, 2494]

Ti_3Ir	V_3Co	V_3As	Nb_3Sn	Cr_3Pt
Ti_3Pt	V_3Ni	V_3Sb	Nb_3Pb	Cr_3Ga
Ti_3Au	V_3Pd	Nb_3Os	Nb_3Sb	Cr_3Si
Ti_3Hg	V_3Pt	Nb_3Rh	Nb_3Bi	Cr_3Ge
Ti_3Sb	V_3Au	Nb_3Ir	Ta_3Au	Mo_3Tc
Zr_3Au	V_3Cd	Nb_3Pt	Ta_3Sn	Mo_3Os
Zr_3Hg	V_3Ga	Nb_3Au	Ta_3Sb	Mo_3Ir
Zr_4Sn*	V_3Si	Nb_3Al	Cr_3Ru	Mo_3Al
Zr_3Pb	V_3Ge	Nb_3Ga	Cr_3Os	Mo_3Ga
V_3Co	V_3Sn	Nb_3In	Cr_3Rh	Mo_3Si
V_3Rh	V_3Pb	Nb_3Ge	Cr_3Ir	Mo_3Ge

* Abatere apreciabilă de la stoechiometria Zr_3Sn.

Atomii B formează o reţea omogenă cubică cu interior centrat ca şi în A_3B, feţele cubului elementar fiind tot „dublu centrate", dar de data aceasta nu cu cîte doi atomi A, ci cu cîte unul A şi unul C, aşa cum se arată în figura 162. Secvenţa în cele trei lanţuri atomice reciproc perpendiculare este A—C—A—C— etc. Se observă că pe feţele opuse ale cubului elementar nu sînt identic plasaţi atomii A şi C, ci invers. De aceea celula elementară a granaţilor trebuie să se compună din 8 asemenea cuburi alipite.

Atomii A, B şi C nu sînt direct coordinaţi unii altora ci sînt înveliţi de atomii D dintre ei. În cele mai multe substanţe ei sînt atomi de oxigen, după cum se vede mai departe. Poziţiile lor în celula elementară sînt de aşa natură încît asigură coordinanţa 4-tetraedrică atomilor C, 6-octaedrică atomilor B şi 8-dodecaedrică atomilor A. În acelaşi timp fiecare atom D este coordinat la un atom C, unul B şi la doi A, aproximativ tetraedric. Secvenţele A—C—A—C—A—C— — — din lanţuri, înseamnă secvenţe de tetraedri şi dodecaedri prin închiderea de inele chelatice tetraatomice ce includ muchiile *a* ale dodecaedrilor aşa cum se succed ele şi în zircon sau scheelită.

Muchiile m ale dodecaedrilor sînt comune cu octaedrii de BD_6, iar 4 dintre muchiile g unesc cîte doi dodecaedri AD_8 între ei astfel ca fiecare atom D să fie vîrf A la un dodecaedru și vîrf B la celălalt. Formula generală de coordinație se poate scrie deci

$$A_3^{[8]}B_2^{[6]}C_3^{[4]}D_{12}^{[2+1+1]} \text{ sau } A_3^{[4A+4B]}B_2^{[6]}C_3^{[4]}D_{12}^{[A+B+1+1]}$$

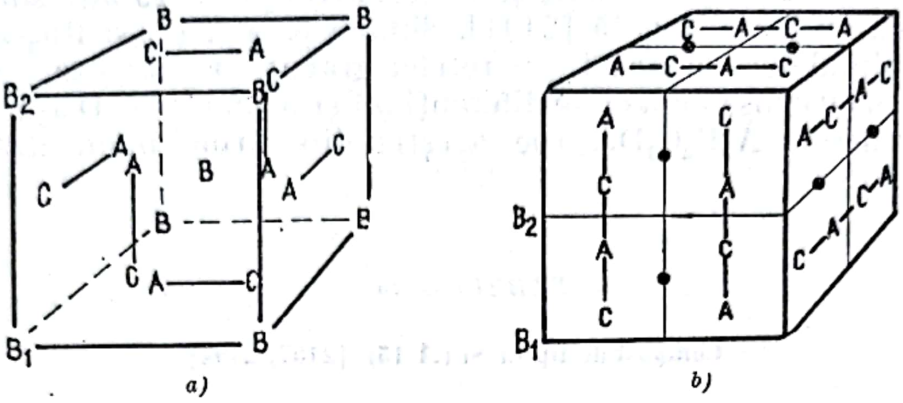


Fig. 162. — *a*) — Pozițiile atomilor A, B și C din granați într-un cub elementar cu interior centrat format de atomii B, iar secvențele lanțurilor ACAC sînt inverse pe fețe opuse. Se observă că singura operație de simetrie posibilă este inversiunea, i, centrul de inversie C_i fiind în atomul B central; *b*) — Celula elementară este constituită din 8 cuburi alipite astfel ca un cub elementar să aibă alți trei pe fețele ce se întîlnesc în același vîrf, încă trei cu muchiile comune și unul cu vîrful central comun. S-a schițat vederea celulei elementare care pe fețele opuse, are aceeași secvență ca și pe acelea care se văd, iar în interior trec alte șase lanțuri care înțeapă celula elementară prin punctele marcate (atomii B s-au omis aci). Poziția muchiei B_1B_2 este arătată în celula elementară.

În figura 163 se arată proiecția celulei elementare a granatului reprezentativ, grosularul, $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$, în care atomii de oxigen au fost conturați tetraedric în jurul atomilor de siliciu (nefigurați în desen, în tetraedri sînt înscrise cotele lor z). Celula elementară conține 8 unități ale formulei stoechiometrice:

$$Ca_{24}Al_{16}Si_{24}O_{96}$$

formată din cîte 4 lanțuri în direcțiile Ox, Oy și Oz, fiecare lanț conținînd 2Ca și 2Si. Celula elementară este desenată cu $\frac{1}{4}a_0$ deplasată pe axa Oy pentru a se vedea mai clar înscrierea helicoidală a tetraedrilor după axa Oz (semnul $\times$ arată colțul celulei).

Din reprezentarea ilustrată în figura 163 rezultă pozițiile atomilor de oxigen în celula elementară. Construind un model spațial al dispunerii tetraedrilor SiO_4, avem în figura 164 reprezentat prin tetraedri ansamblul atomilor de siliciu și de oxigen plasați în spațiul celulei în așa fel ca să rezulte echivalență coordinativă pentru toți atomii de oxigen: tetracoordinanță tetraedrică cu un Si, un Al și doi Ca la unul ca un vîrf A și la altul ca un vîrf B al dodecaedrilor de coordinare (figura 164).

Tipurile de dodecaedri conținuți în granat se consideră ca niște cuburi deformate, așa cum rezultă și din figura 165.

Scanned with OKEN Scanner

Dacă considerăm, pentru simplificare, că muchiile m și m cuprinse între vîrfurile $BAAB$ se găsesc în același plan și că distanțele $A-A$ și $B-B$ sînt egale cu

$$\frac{\overline{AB} + \overline{AB}\sqrt{2}}{2} = 1{,}2\,\overline{AB},$$

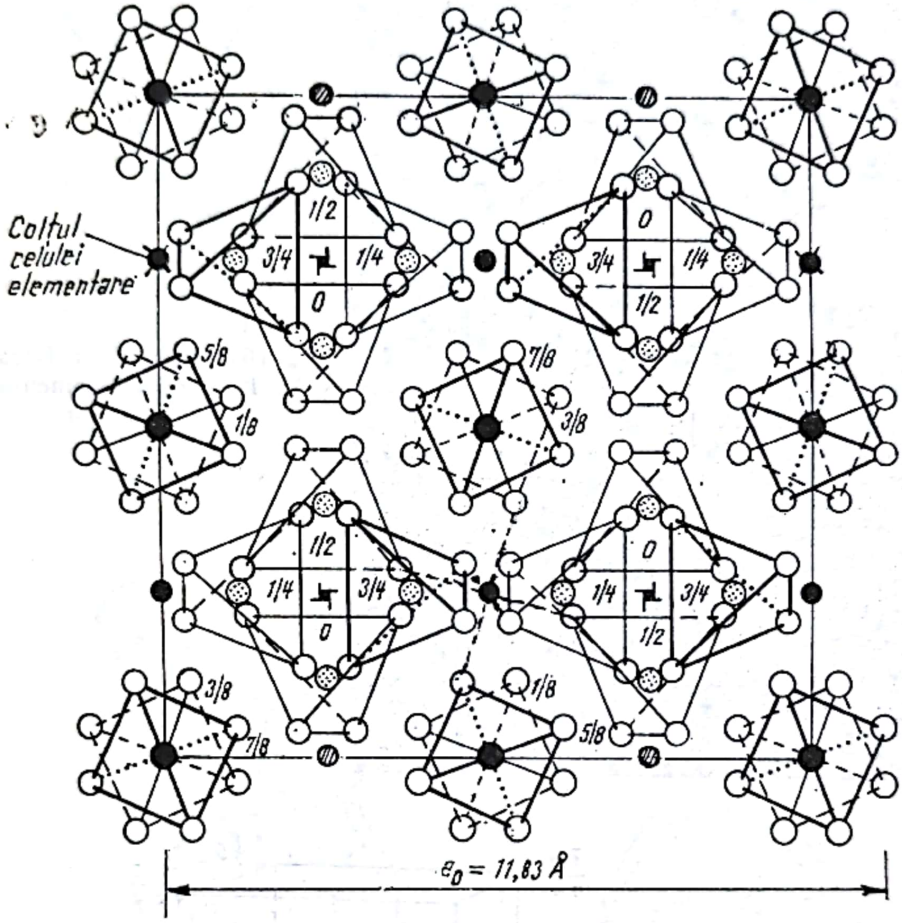


Fig. 163. — Celula elementară a unui granat, grosularul $Ca_3Al_2Si_4O_{12}$ proiectată pe planul xOy și deplasată cu $a_0/4$ pe axa Oy. Numerele din interiorul tetraedrilor înseamnă cota Oz a centrelor tetraedrilor, respectiv a pozițiilor atomilor de siliciu [2915].

$\overline{AB}$ fiind lungimea celor 12 muchii ale cubului, atunci dodecaedrul are toate triunghiurile isoscele cu muchiile $A\overline{B}$, $A\overline{B}$ și $1{,}2A\overline{B}$. Muchiile sînt

$$a = b = 1{,}2\overline{AB},$$

$$g = m = \overline{AB}$$

și se poate construi un asemenea dodecaedru după desfășurata din figura 166 (luînd de pildă muchiile de 6 respectiv 7,2 cm) de simetrie D_{2d}.

Dar această posibilitate de a construi un dodecaedru cu 12 fețe triunghiuri isoscele nu este unică. Dacă considerăm muchiile b egale numai

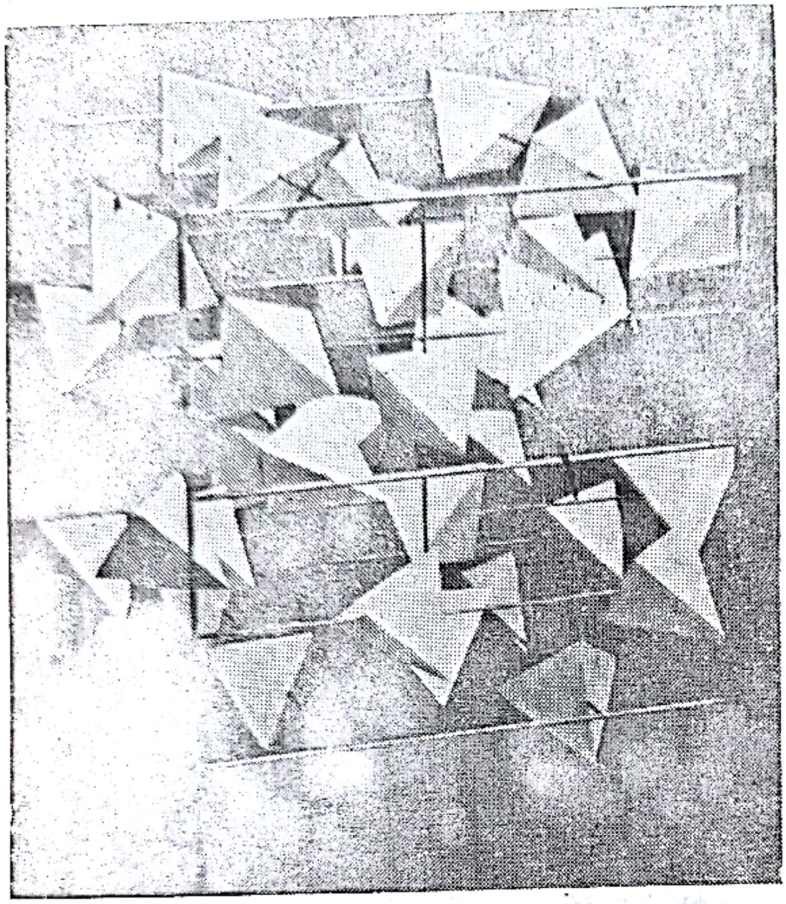


Fig. 164. — Vedere a tetraedrilor SiO_4 în celula elementară a granaților.

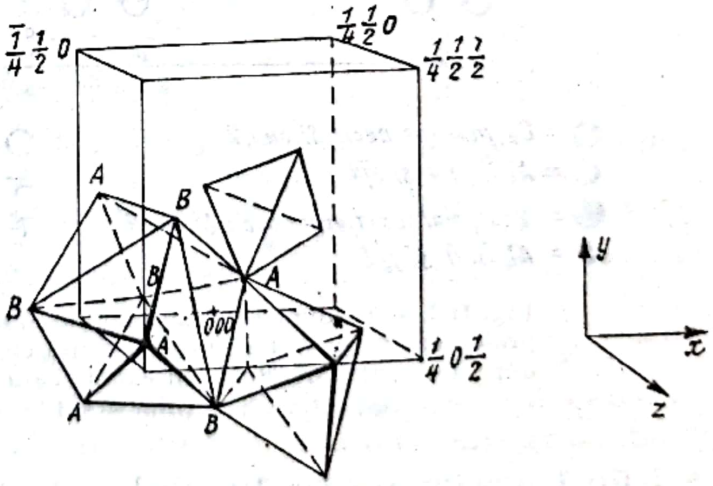


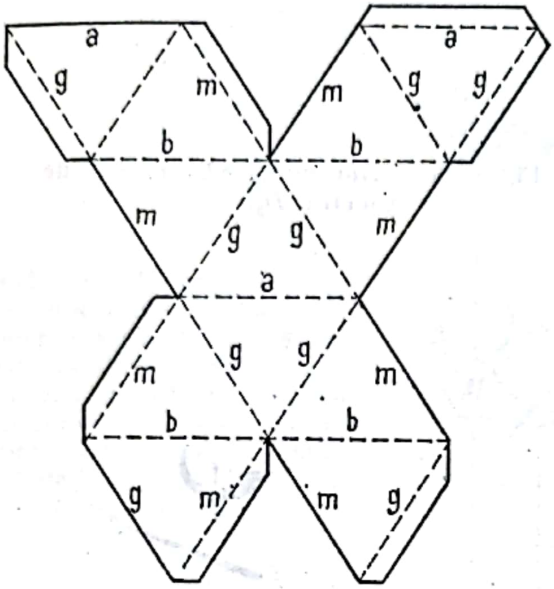
Fig. 165. — Întîlnirea unui tetraedru SiO_4 cu un octaedru AlO_6 și un dodecaedru CaO_8 [1057] de simetrie D_2 foarte apropiată de D_{2d} în granați.

cîte două și pe cele g egale cîte 4, atunci avem dodecaedrul cu următoarele muchii

$$a = g = b = m,$$

$$g_1 = b_1 = 1{,}2a,$$

iar desfăşurata poate apărea în două variante ce generează doi dodecaedri nesuperpozabili, chirali, aşa cum rezultă din figura 167, iar în figura 168 vederile acestora.



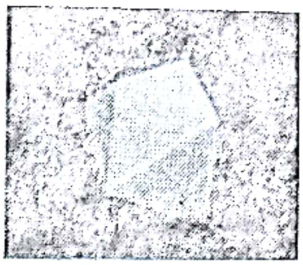

b)

Fig. 166 *a)*. — Desfăşurata dedecaedrului format din triunghiuri isoscele, în care $a = b$ şi $g = m$, cu raportul $a : g = 1 : 1{,}2$; *b)* — Vederea unui astfel de dodecaedru cu simetrie D_{2d}.

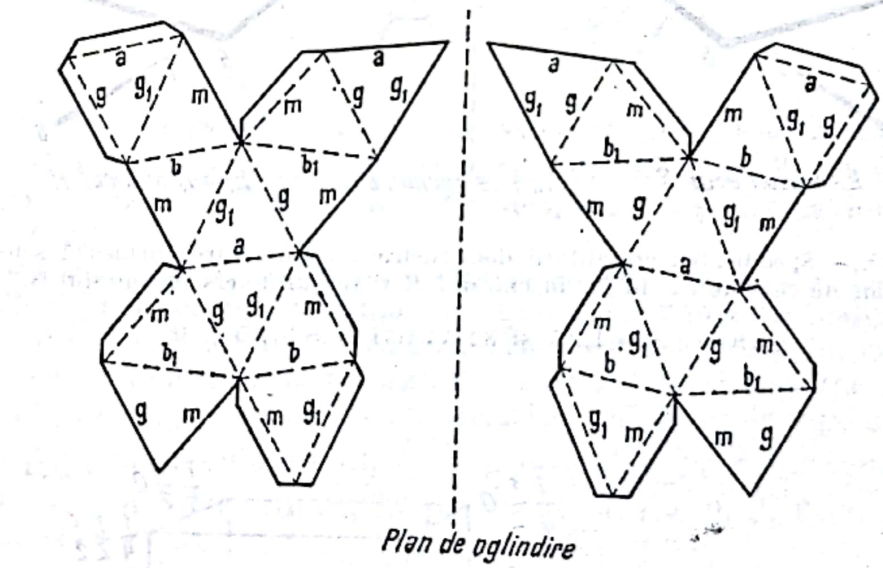


Fig. 167. — Desfăşuratele dodecaedrilor enantiomeri în care $a = b = m = g$ şi $b_1 = g_1$ cu raportul $a : b_1 = 1 : 1{,}2$. Se obţin cei doi dodecaedri şi din aceeaşi desfăşurată dacă ea se asamblează prin îndoire odată peste planul hîrtiei şi altă dată dedesubtul acestui plan.

Dacă extindem notaţia aplicată la complecşii octaedrici de către Cahn, Ingold şi Prelog [526] la aceşti dodecaedri, atunci numerotarea vîrfurilor şi sensul în care urmează, definesc chiralul S şi R aşa cum reiese din figura 169.

În asemenea dodecaedri muchiile m a m nu se găsesc într-un plan, ci sînt strîmbate în spaţiu invers ca la dodecaedrii ThP_8, aşa cum rezultă şi din figura 170, în care este schimbată doar poziţia unei muchii a a dodecaedrului din figura 165, inversîndu-se un vîrf A cu unul B).

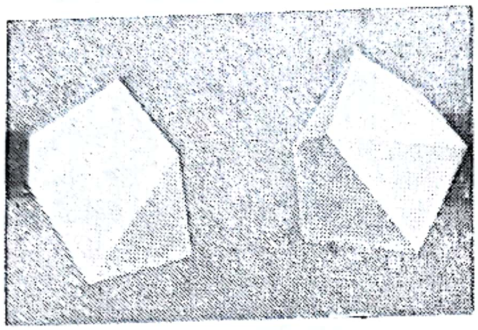


Fig. 168. — Doi dodecaedri chirali de simetrie D_2.

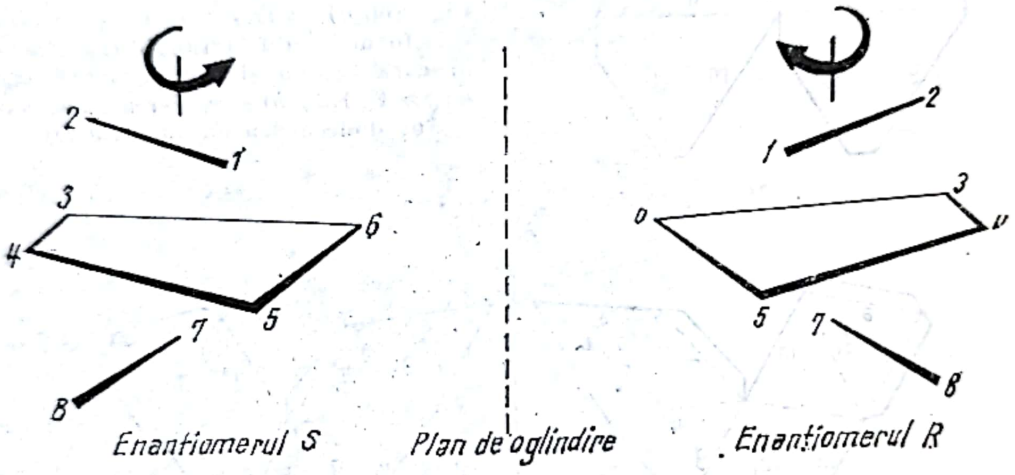


Fig. 169. — Specificarea chiralităţii dodecaedrice. Numerotarea urmează sensul acelor de ceas de sus în jos în chiralul R şi sensul invers în chiralul S.

Vîrfuri A = 1,2,7 şi 8; Vîrfuri B = 3,4,5 şi 6

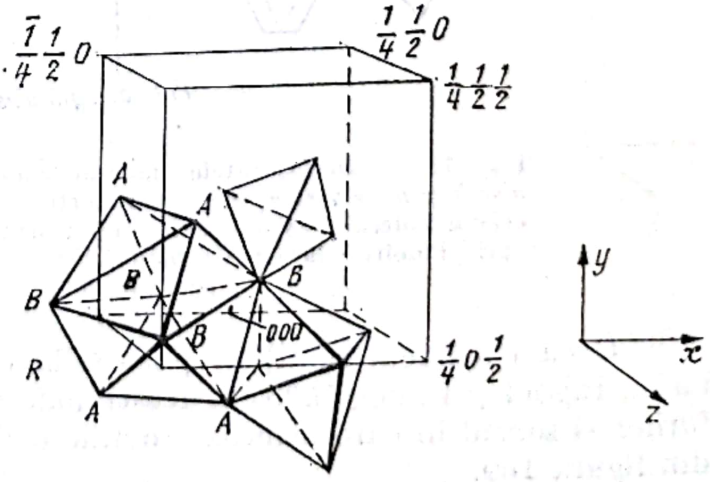


Fig. 170. — Poziţia unui dodecaedru R în reţeaua granaţilor. Se observă răsucirea faţă de un plan a vîrfurilor $BAAB$ prin care simetria D_{2d} scade la D_2.

Din această figură rezultă clar acum că muchiile a cuprinse între două vîrfuri vecine AA se plasează pe axa Oy așa cum o cere înlănțuirea prin aceste muchii cu tetraedrii vecini. Într-un lanț alternează dodecaedrii R cu cei S, așa cum este specificat în figurile 171 a-h.

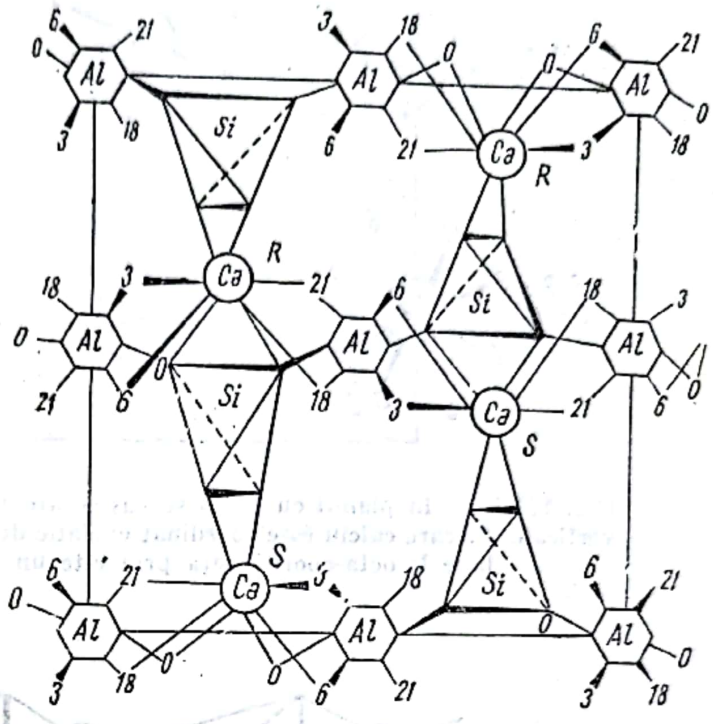


Fig. 171. — a — Planul de bază al celulei elementare a grosularitului. Simbolurile scrise sînt în planul xOy cu $z = 0$. Numerele din jurul simbolurilor arată înălțimea relativă a atomilor de Si din centrul grupelor SiO_4. Muchii comune Ca—Al de la tetraedrii SiO_4 sînt 3—0 și 0—21.

O ușoară deformare se înregistrează și pentru tetraedrii care se alungesc după o axă $\bar{4}$ și simetria scade de la T_d la S_4. Octaedrii sînt deformați romboedric într-o mică măsură, așa că simetria lor scade de la O_h la C_{3i}.

Dacă utilizăm o împărțire a axei Oz în 24 unități ca și la descrierea rețelei Th_3P_4, atunci putem urmări cu mai mare ușurință realizarea octaedrilor și dodecaedrilor de coordinare. În acest fel cotele impare aparțin atomilor ce se înlănțuie după axa Oz, 6 și 18 după axa Ox și, 0 și 12 după axa Oy. În reprezentările ce urmează se redau cotele z pentru grupele de SiO_4, ⏢, cu care aluminiul, ⟨⎯⟩ și calciul, ◯, se învecinează prin atomi de oxigen intermediari, în planurile cu $z = 0$, 3, 6, 9, 12, 15, 18 și 21 (fig. 171 a—h).

În aceste scheme s-au omis coordinatele atomilor de oxigen pentru simplificare. În direcția axei în care lanțul dodecaedric-tetraedric se succede, pe axa respectivă putem aprecia poziția relativă, a atomilor de O — în unități de $a_0/24$ — și anume: față de cota Si cu $+2$ și -2, iar față de cota Ca cu $+4$ și -4, cu aproximație. Astfel, de pildă, pentru Ca cu $z = 21$ (fig. 171 b), muchiile chelatice 3—3 au atomii de oxigen în 1—1 iar cele 15—15 în 17—17, sau pentru Si din 21, 2 atomi de O se află la înălțimea 19—19 și alții doi la 23—23. Firește aceste poziții diferă de la substanță la substanță ca și valoarea numerică, a_0, a muchiei celulei elementare. Dar o vedere cu caracter mai mult topologic decît geometric ajută la înțelegerea mai ușoară a întreteserii reticulare din granați.

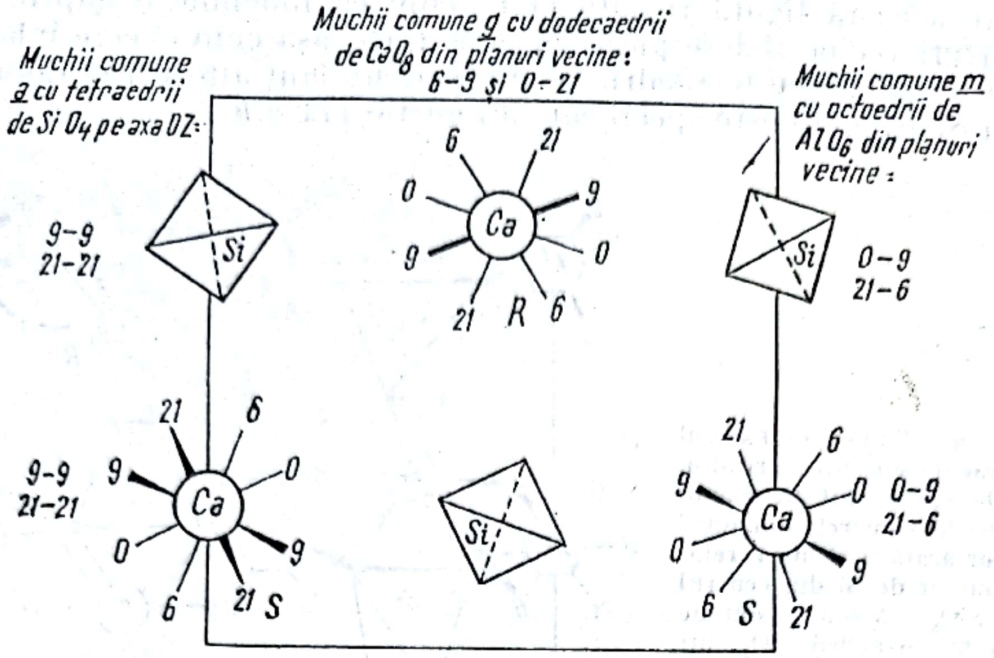


Fig. 171.—*b*— În planul cu $z = 3$ se găsesc atomi de Ca și Si din lanțurile verticale. Fiecare calciu este coordinat chelatic de $2SiO_4$ și alți $4SiO_4$ contribuie la octa-coordinanță prin cîte un atom de oxigen.

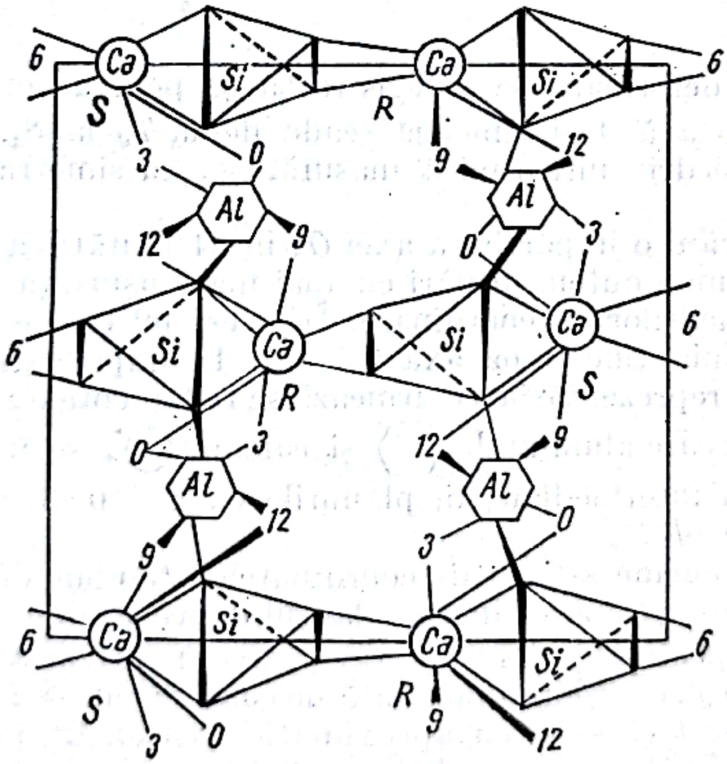


Fig. 171. —*c*— La nivelul $z=6$ lanțurile de tetraedrii-dodecaedrii, cu Si și Ca sînt paralele cu *Ox*. Muchiile comune între dodecaedri și tetraedri sînt formate din atomii de oxigen comuni de la SiO_4 din pozițiile 3—6 și 6—9.

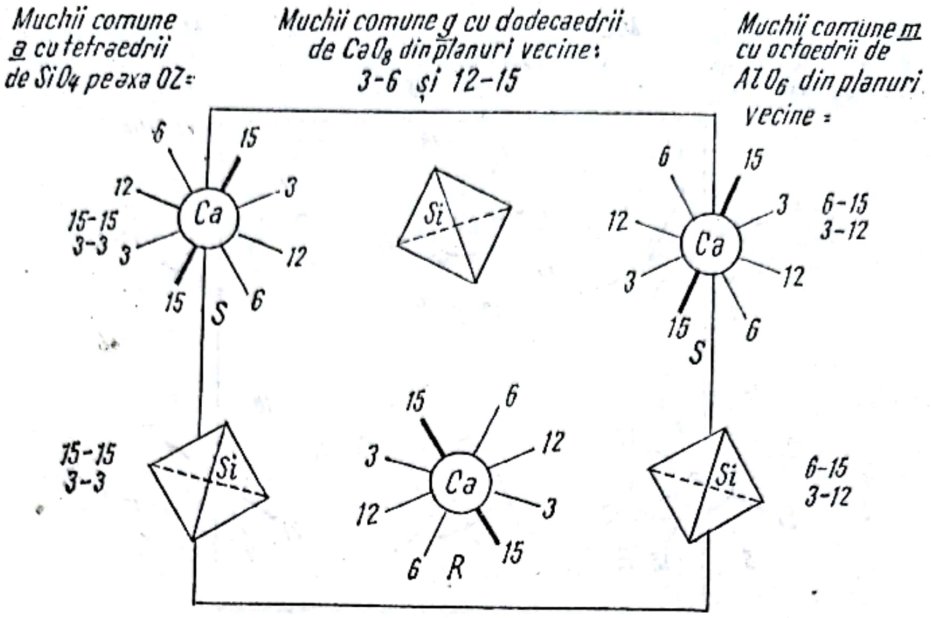


Fig. 171. — *d*— În planul $z=9$ se găsesc nucleele atomilor de Ca și Si din lanțuri verticale. Se observă secvența inversată față de planul $z=3$.

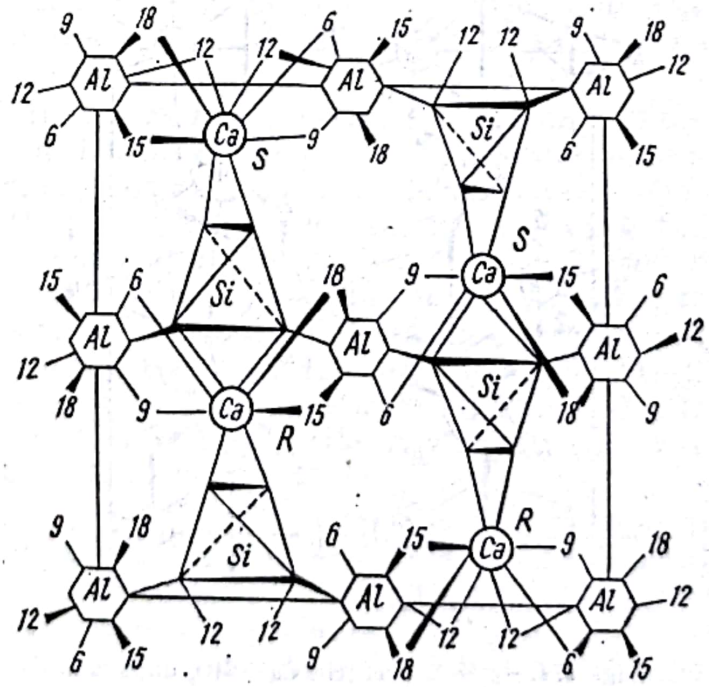


Fig. 171. — *e* — Planul $z = 12$ care intersectează celula elementară la jumătatea ei. Se observă că secvența lanțurilor de Ca și Si în direcția *Oy* este inversată față de planul de bază ($z = 0$).

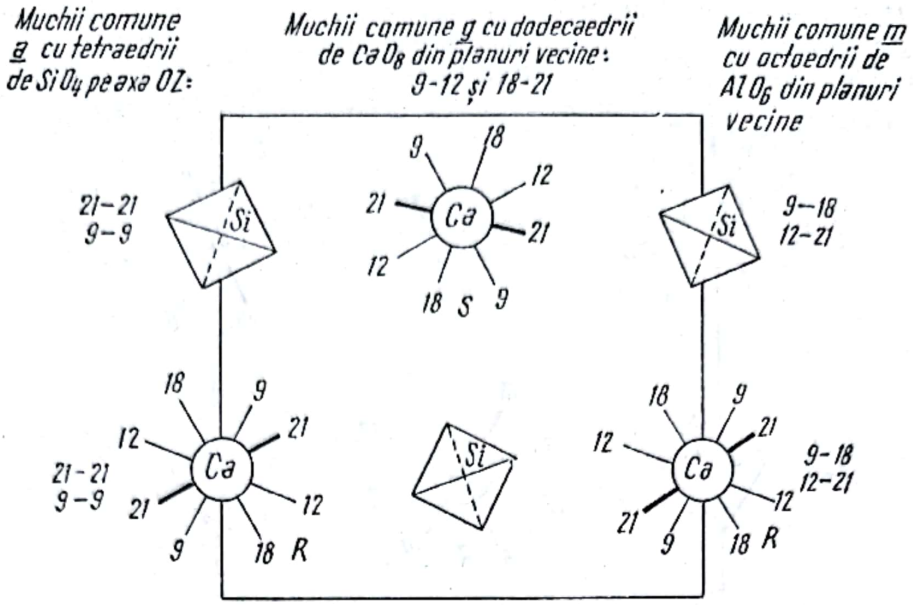


Fig. 171. —*f* — Planul la nivelul $z = 15$ ce conține atomi de Ca și Si din lanțuri verticale. Se observă aceleași poziții pentru acești atomi, ca și la nivelul $z = 3$ dar orientarea tetraedrilor SiO_4 este inversată, ca și a dodecaedrilor CaO_8.

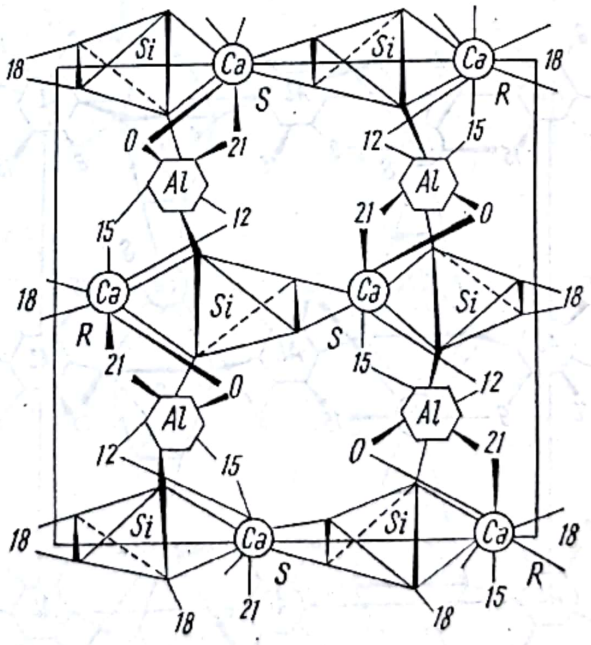


Fig. 171. —*g* — Secvențele $Ca-SiO_4$ după axa *Ox* la nivelul $z = 18$ sînt inverse, ca imaginea în oglindă a secvențelor și răsucirea tetraedrilor față de planul $z = 6$. Muchii comune între AlO_6 și CaO_8 sînt cele ale tetraedrilor 15—18 și 18—21.

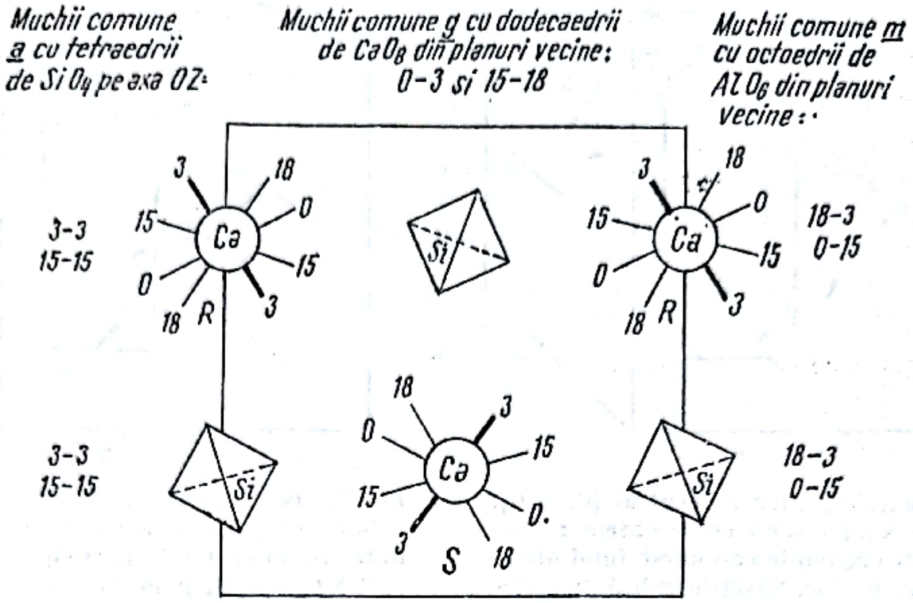


Fig. 171. — *h* — Poziţiile atomilor de calciu şi siliciu la nivelul $z = 21$ din celula elementară. Atomii respectivi ce fac parte din lanţuri după axa Oz au aceleaşi poziţii ca şi la nivelul $z = 9$. Se recunoaşte însă uşor că răsucirea poliedrilor este ca imaginea obiectului în oglindă, în aceste planuri.

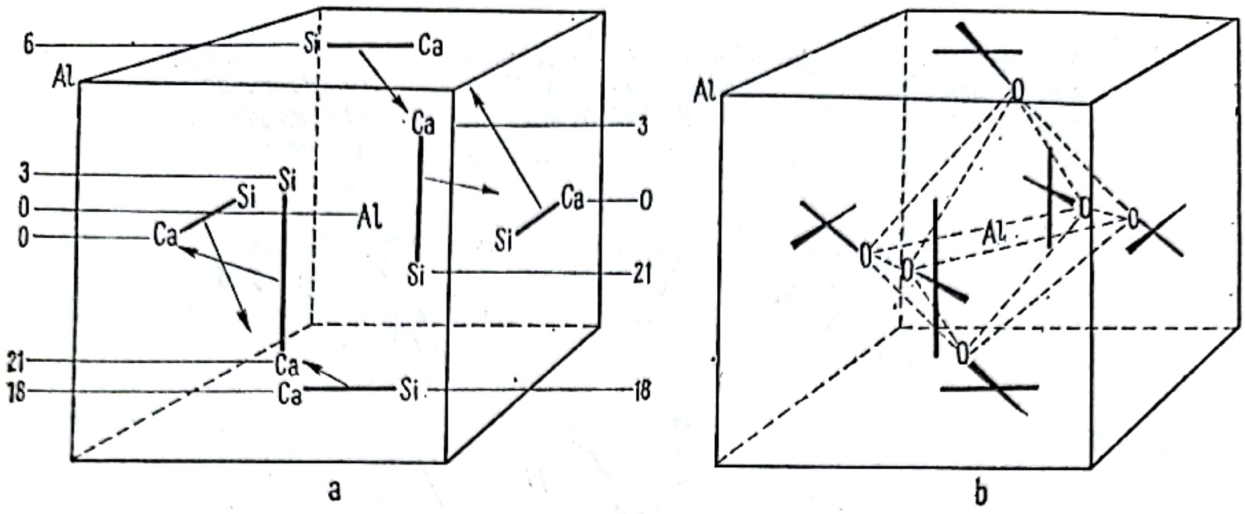
Se poate urmări similar şi coordinarea atomilor de oxigen din reţea, în număr de 96, conţinuţi în celula elementară [837]. Putem să urmărim aceasta pe o optime din celula elementară, deoarece se repetă acelaşi lucru cu schimbarea orientării potrivit schemelor arătate. De asemenea rezultă şi motivul înclinării octaedrului AlO_6 înscris în cubul Al_8, prin faptul că atomii de oxigen ca să ajungă tetracoordinaţi răsucesc poliedrii de coordinaţie (fig. 172).

Fiecare tetraedru SiO_4 este vecin prin cîte un vîrf cu 4 aluminiu aşa cum rezultă şi din figura 161 şi cu 8 Ca, iar fiecare dodecaedru CaO_8 este de asemenea comun tot cu 4 Al prin cele 4 muchii comune *m* (vezi şi [4]), cu alţi 4 Ca prin 4 muchii *g* alternative şi cu 4 SiO_4 prin cîte un vîrf *B* al dodecaedrului său de coordinare. Rezultă aşadar pentru fiecare atom de oxigen, în oricare dintre poliedrii consideraţi, tetracoordinanţă în direcţii tetraedrice, dar fiecare din legături diferă ca lungime aproximativ în raportul de 1 : 1,2 : 1,4 : 1,5 de distanţele O—Si : O—Al : OCa (*B*) : OCa(*A*) sau în general la raporturile D—C : D—B : D—A(*B*) : D—A (*A*) corespunzător formulei generale $A_3B_2C_3D_{12}$ (în grosular distanţele exacte în Å sînt : 1,64 : 1,95 : 2,33 : 2,49).

Putem reda sugestiv construcţia celulei elementare a granaţilor dacă rezumăm în tabelul 26 coordinatele *z* ale dodecaedrilor CaO_8 specificînd prin muchii comune, vecinii Al, Ca şi Si prin coordinatele *z* ale acestora în funcţie de orientarea axei principale

Total poliedri CaO_8 pe celulă sînt 12 S + 12 R = 24, înlănţuiţi cu SiO_4 cîte 4 pe cele 3 direcţii făcînd un total de 12 lanţuri în celula elementară. Se vede din tabelul 26 că fiecare CaO_8 cu axa C_2 în direcţia *x* şi *y* are muchii comune *m* cu AlO_6 din *z*, *z* şi $z \pm 6$, muchii comune *g* cu CaO_8 la $z \pm 3$, şi $z \pm 6$, muchii comune *a* cu SiO_4 la *z*, *z* şi vîrfuri

Scanned with OKEN Scanner



Coordinatele pentru Al central [0, 0, 0]. Lateral s-au înscris coordinatele z pentru Si și Ca, liniile ce-i unesc fiind direcția înlănțuirilor. Săgețile indică direcțiile muchiilor a, comune cu tetraedrii SiO_4. Vîrfurile săgeților arată atomii de Ca la care sînt coordinați cei de oxigen din lanțul adiacent.

Poziția octaedrului AlO_6 în raport cu cubul $AlAl_8$. Răsucirea octaedrului permite atomilor de O participarea la un lanț SiO_4—CaO_8 și în același timp coordinarea la încă un atom de Ca dintr-un lanț adiacent asigurînd acestuia coordinanța dodecaedrică.

Fig. 172. — Coordinarea atomilor de oxigen în rețeaua granaților. Octaedrul AlO_6 răsucit are pentru fiecare atom de O o tetracoordinare în direcțiile tetraedrice: una cu Al central, a doua cu Si dintr-un lanț, a treia cu Ca din același lanț și a patra cu un Ca dintr-un lanț adiacent. De pildă atomul de O din vîrful de jos al octaedrului este coordinat la Ca și Si din lanțul de la cota 18, la Al din centru și la Ca din lanțul din față (cota 21). Cel din vîrful de sus are ca vecini Si și Ca din lanțul de sus (cota 6), Al central și Ca din lanțul vertical din spate (cota 3).

TABELUL 26

Specificarea muchiilor comune între CaO_8, AlO_6 și SiO_4 din celula elementară a granaților

Cota z pentru CaO_8 (S și R)	Orientarea axei principale C_2	Cotele z pentru atomii din poliedri vecini			
		AlO_6 4 m	CaO_8 4g	SiO_4 2a	SiO_4 4 vîrfuri
0	$2y$	0,0 / 18,6	21,3 / 18,6	0,0	21,3 / 18,6
3	z	0,0 / 6,6	0,0 / 6,6	21,9	0,0 / 6,6
6	$2x$	6,6 / 0,12	3,9 / 0,12	6,6	3,9 / 0,12
9	z	6,6 / 12,12	6,6 / 12,12	3,15	6,6 / 12,12
12	$2y$	12,12 / 6,18	9,15 / 6,18	12,12	3,15 / 6,18
15	z	12,12 / 18,18	12,12 / 18,18	9,21	12,12 / 18,18
18	$2x$	18,18 / 12,0	15,21 / 12,0	18,18	15,21 / 12,0
21	z	18,18 / 0,0	18,18 / 0,0	15,3	18,18 / 0,0

Scanned with OKEN Scanner

comune cu SiO_4 la $z \pm 3$ şi $z \pm 6$. Fiecare CaO_8 cu axa C_2 pe axa z este vecin prin muchii m la $2(z+3)$ şi $2(z-3)$, prin muchii g tot la $2(z+3)$ şi $2(z-3)$, prin muchii a la $z \pm 6$ şi cu vîrfuri B la tetraedri, la $2(z \pm 3)$.

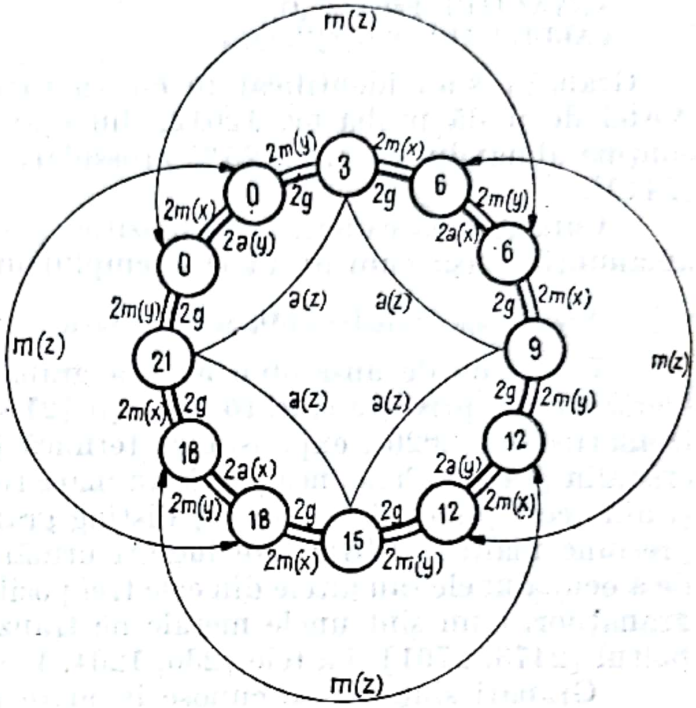


Fig. 173. — Reprezentarea grafică a coordinării a 12 CaO_8 din celula elementară ($S\,CaO_8$, iar pentru $RCaO_8$ se poate construi imaginea în oglindă a acestei reprezentări). Muchiile a sînt comune cu SiO_4, muchiile g cu CaO_8 iar muchiile m cu AlO_6. În paranteză sînt trecute axele cu care sînt paralele înlănţuirile respective.

Din aceste date putem întocmi un grafic similar ca şi pentru ThP_8 din Th_3P_4, care să reprezinte simetria de înlănţuire după muchii diverse ale poliedrilor CaO_8 (fig. 173).

2.5.4.5. Compuşi cu reţele de tip granat. Granaţii se găsesc în natură sub formă de monocristale separate, adesea ajungînd 1 cm în diametru. Romanii i-au asemănat cu seminţele, cu grăunţele (lat. *granatus*). Descifrarea reţelei cristaline o datorăm lucrărilor lui Menzer [1988, 1990]. O lucrare de ansamblu (cu 104 referinţe) a fost întocmită de către Geller [1057].

Cei mai răspîndiţi granaţi naturali sînt silicaţi, care alcătuiesc două serii izomorfe, după cum se pot înlocui reciproc metalele din poziţiile dodecaedrice sau octaedrice :

Seria almandinului $(Mg,Mn,Fe)_3Al_2Si_3O_{12}$

PIROPUL $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ [1073, 1988, 1990, 2915]
SPESSARTINUL $Mn_3Al_2Si_3O_{12}$ [1988, 1990, 2915]
ALMANDINUL $Fe_3Al_2Si_3O_{12}$ [1988, 1990, 2915]

Seria andraditului $Ca_3(Al,Cr,Fe)_2Si_3O_{12}$

GROSSULARUL $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$ [851, 1066, 1158, 1988, 1990, 2915]
UVAROVITUL $Ca_3Cr_2Si_3O_{12}$ [851, 1066, 1988, 1990, 2915]
ANDRADITUL $Ca_3Fe_2Si_3O_{12}$ [851, 1066, 1988, 1990, 2915]

Într-o mică proporţie se pot include elemente din seria andraditului în cea a almandinului [2221]. Alţi granaţi naturali sînt

SCHORLONITUL $Ca_3(Al,Ti,Fe)_2(Si,Ti)_3O_{12}$ [301]
MELANITUL $(Ca,Na)_3(Fe,Ti)_2(Si,Ti)_3O_{12}$ [2915]

Scanned with OKEN Scanner

HESSONITUL $Ca_3(Al,Fe)_2Si_3O_{12}$ [301, 2138]
BERZELIITUL $NaCa_2(Mg,Mn)_2As_3O_{12}$ [481, 1444, 1848, 1850, 2915, 2925]
KRIOLITHIONITUL $Na_3Al_2Li_3F_{12}$ [1989, 1991, 2915] și alții [677].
Printre granații foarte rar întîlniți se numără [677]:
HANLEITUL $Mg_3Cr_2Si_3O_{12}$
KHOHARITUL $Mg_3Fe_2^{II}Si_3O_{12}$
SKYAGITUL $Fe_3^{II}Al_2Si_3O_{12}$
CALDERITUL $Mn_3Fe_2^{III}Si_3O_{12}$

Granații s-au identificat în cîteva roci lunare [2442, 2912, 3014]. Astfel de pildă proba nr. 12012, din eșantioanele expediției Apollo 12, conține almandin cu circa 25% grossular, 2,7% spessartin și 1,6% pirop [2442].

Cunoașterea exactă a compoziției și structurii unor granați este azi amănunțită, așa cum arată și exemplul următor:

$$[Mg_{0,875}Fe_{0,089}Ca_{0,030}]_{3,006}\,[Al_{0,670}Cr_{0,286}Fe_{0,044}]_{2,000}\,[Si_{0,996}Al_{0,004}]_{3,000}O_{12}$$ [2175]

Probleme de ansamblu asupra granaților au fost tratate în cîteva lucrări, în ce privește silicato-granații [2173], rafinarea structurii [2174], izomorfismul [2020], expansiunea termică [1060] sau parametrii de cîmp cristalin [1973]. Presiunea joacă un mare rol la formarea rețelei granatice, și din acest punct de vedere se disting granați de presiune ordinară și de presiune înaltă [2018]. Alte lucrări urmăresc preferințele unor elemente de a ocupa unele sau altele din cele trei posibilități coordinative din rețeaua granaților, cum sînt unele metale de tranziție, ca titanul [823, 824], cobaltul [2473, 2701] și altele [230, 1204, 1385, 1386].

Granați sintetici se cunosc în mare număr, și anume:

— fluorurile:

$Na_3M_2^{III}Li_3F_{12}$: M^{III} = Ti, V, Cr, Fe, Co [2246], Al [1058, 2698] și foarte probabil hexafluoro-aluminatul de trilitiu, care obișnuit conține litiu tetra- și hexacoordinat, dar la temperatură înaltă conține acest element 50% constituit tetraedric și 50% dodecaedric, astfel că formula Li_3AlF_6 [1367] se poate scrie $Li_3^{[8]}Al_2^{[6]}Li_3^{[4]}F_{12}^{[2+1+1]}$;

— ortofosfatul de sodiu și aluminiu
$Na_3Al_2(PO_4)_3$ [2915];

— ortoarseniații următori:

$LiCa_2M_2As_3O_{12}$: M = Mg, Co, Ni [2701]
$NaCa_2Mg_2As_3O_{12}$ [1444, 2698, 2699] și $NaCa_2Mn_2As_3O_{12}$ [1444]
$NaCa_2Co_2As_3O_{12}$ și $NaCa_2Ni_2As_3O_{12}$ [2698, 2699]
$Na_3Cr_2As_3O_{12}$ și $Na_3Fe_2As_3O_{12}$ [2698, 2700]
$M^{II}Ca_2[LiM^{II}]As_3O_{12}$: M^{II} = Mg, Co, Ni [2698]
$Ca_3[LiM^{II}]As_3O_{12}$: M^{II} = Mg, Co, Ni [2701]
$[Li_{1-x}, Ca_{2+x}][M_2^{II}]As_3O_{12}$: M^{II} = Mg, Co, Ni; $x \sim 0,4$ [2701];

— ortosilicații sintetici următori:

$Ca_3M_2^{III}Si_3O_{12}$: M^{III} = Sc [2014, 2015], Cr, Fe [2015, 2017], Al [1389], Ga [2015], $M_2^{III} = Fe_{2-y}Al_y$ [2138]
$Mn_3Al_2Si_3O_{12}$ [1204, 1385, 1386]
$Ln_4Si_3O_{12}$ (= $Ln_2Ln_2Si_3O_{12}$ sau $Ln_3LnSi_3O_{12}$) : Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Y [369];

— ortogermaniații următori:

$Na_{1,5}Ln_{1,5}Cr_2Ge_3O_{12}$: Ln = Sm—Yb, Y [2021]
$Ca_3M_2^{III}Ge_3O_{12}$: M^{III} = Sc [2014, 2015], Y, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu [2014], Cr [2015], Mn [2359], Fe [2015, 2017], Ga [2015], In [2014]

Scanned with OKEN Scanner

$Sr_3M^{III}_2Ge_3O_{12}$: M^{III} = Sc, Y, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, In [2014]
$Mn_3M^{III}_2Ge_3O_{12}$: M^{III} = Cr, Fe, Ga [2015]
$Cd_3M^{III}_2Ge_3O_{12}$: M^{III} = Sc, Cr [2015], V [2017], Fe [2015, 2017], Ga [2015], In [2014], Fe [2015,2017], Ga [2015], In [2014]
$Ca_3[CaZr]Ge_3O_{12}$ [1059]
$Ca_3Y_2Ge_3O_{12}$ [1441]
$Ca_3[M^{IV}Mg]Ge_3O_{12}$: M^{IV} = Ti, Zr [1061, 2473], Sn [2473]
$Ca_3[M^{IV}Co]Ge_3O_{12}$: M^{IV} = Ti, Zr, Sn [1061, 2473]
$Ca_3[M^{IV}Ni]Ge_3O_{12}$: M^{IV} = Ti, Zr [1061, 2473], Sn [2473]
$Ca_3Fe_2Ge_3O_{12}$ [1787]
$Y_2MgM^{II}_2Ge_3O_{12}$ = M^{II} = Mg, Co [2473]
$Y_2CoCo_2Ge_3O_{12}$ [1116, 2473]
$Gd_2CoCo_2Ge_3O_{12}$ [230]
$Y_2CaM^{II}_2Ge_3O_{12}$ = M^{II} = Mg, Co [2473]
$Mn_3Fe_2Ge_3O_{12}$ [1767]
$Ln_3M_{2,5}Ge_{2,5}O_{12}$ = Ln = Lantanid M = Mg, Co, Ni, Zn [230]; Ln = Yb, M = Co [1789]; Ln = Y, M = Co [1783]

obţinîndu-se şi numeroase soluţii solide pentru germanato-granaţi, ca de pildă :

$M^{II}_3Fe_xM^{III}_{2-x}Ge_3O_{12}$; M^{II} = Ca, Cd, M^{III} = Al, Cr, Sc, In [1388]
$Ca_3Fe_xM^{III}_{2-x}Ge_3O_{12}$; M^{III} = Al, Cr, Sc [1390]
$Cd_3Fe_xM^{III}_{2-x}Ge_3O_{12}$; M^{III} = Al, Sc, Cr, In [1390]
$Cd_xMn_{3-x}Al_2Ge_3O_{12}$ [1388]
$Mn_3M^{III}_2Ge_xSi_{3-x}O_{12}$; M^{III} = Al, Fe [1388]
$Ca_3Fe_2Ge_xSi_{3-x}O_{12}$ [1390];

— ortostanatul de galiu şi calciu

$Ca_3Ga_2Sn_3O_{12}$ [2014];

— ortoaluminaţii

$Na_3Te_2Al_3O_{12}$ [1538, 2019]
$Y_3Al_2Al_3O_{12}$ [146, 183, 369, 577, 913, 1548, 1639, 1906, 2016, 2139, 2712]
$Ln_3Al_2Al_3O_{12}$: Ln = Gd, Yb, Lu [913], Tm [1973, 2632], Nd [183], Tb, Ho [1257], lantanid [478, 1538, 1639, 2016], Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Y [369]

care s-au preparat şi în multe variante, ca soluţii solide, ca de pildă :

$(Y,Nd)_3Al_2Al_3O_{12}$ [183, 185]
$(Y_{1-x},Nd_x)_3Al_2Al_3O_{12}$: $0 \leqslant x \leqslant 0,6$ [518]
$(Y_{3-x}Ln_x)Al_3Al_2O_{12}$: Ln = Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm sau Yb, x = 0,25 [103], x = 0,05 [104]
$Y_3(Al,Ga)_5O_{12}$ [184, 185, 577]
$Ln_3(Al_{5-x}Ga_x)O_{12}$: Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy [478];

— ortogalaţii

$Na_3Te_2Ga_3O_{12}$ [1538, 2019]
$Ca_3M^{IV}M^VGa_3O_{12}$: M^{IV} = Ti, Zr, Hf, Sn, M^V = Nb, Ta [2022]
$Ca_{2,5}M^{IV}_{2,5}Ga_3O_{12}$: M^{IV} = Zr, Hf [2022]
$Y_3Ga_2Ga_3O_{12}$ [477, 577, 886, 913, 1906, 2016, 2235]
$Y_{3-x}Nd_xGa_2Ga_3O_{12}$ [185, 886]
$LnGa_2Ga_3O_{12}$: Ln = Eu, Tm [477, 2632]; Yb [913, 2632]; Lu [477, 913]; lantanid [1538, 2016]; Gd, Nd [577]; Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er [477].
$[Nd_{3-y}Ln_y][Lu_xGa_{2-x}]Ga_3O_{12}$; Ln = Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu [2933]
$Nd_3Lu_2Ga_3O_{12}$ (dacă y = 0 şi x = 2) [2933]
$Yb_3Fe_2Ga_3O_{12}$ [2632]

Scanned with OKEN Scanner

și soluțiile solide de galați:

$Gd_3Ga_5O_{12} - Dy_3Ga_5O_{12}$; $Sm_3Ga_5O_{12} - Nd_3Ga_5O_{12}$; $Sm_3Ga_5O_{12} - Gd_3Ga_5O_{12}$ [405];

— ortovanadații

$Na_3Sc_2V_3O_{12}$ [2507]
$Na_3Cr_2V_3O_{12}$ [2698]
$NaCa_2M^{II}_2V_3O_{12}$: M^{II} = Mg, Co, Ni, Cu, Zn [229], Mn [2507], Cu [1785, 1786], Ni [1785]
$NaCd_2Mg_2V_3O_{12}$ [2507]
$Ca_3LiM^{II}V_3O_{12}$: M^{II} = Mg, Co, Ni, Cu, Zn [229]
$Mn_3LiCoV_3O_{12}$; $Mn_3LiCuV_3O_{12}$; $Mn_3Cu_2SiV_2O_{12}$ [1387]
$Na_2LnMg_2V_3O_{12}$: Ln = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Lu, Y [2507];

— ortoferații(III)

$Na_3Fe_2Fe_3O_{12}$ [2019]
$Ca_3Fe_2Fe_3O_{12}$ [2359]
$Ln_3Fe_2Fe_3O_{12}$: Ln = Ln [1538], Y [554, 913, 1580, 1785, 1906, 2139, 2632, 2757 *, 3051]; Sm, Dy, Yb, Lu [554, 913], Gd [1548], Dy, Er, Yb [2339], Eu, Gd, Tb, Ho, Er, Tm [554]
$Y_{3-x}M^{III}_xFe_2Fe_3O_{12}$; M^{III} = La, Bi [1676]
$Ge_{2,34}Tb_{0,66}Fe_2Fe_3O_{12}$ (?) [207];

— „ortozincații"

$M^{II}_3Te_2Zn_3O_{12}$; M^{II} = Ca, Cd [1537]
$Ca_3Te_2Zn_3O_{12}$; $CaCd_2Sb_2Zn_3O_{12}$ (?); $Na_{1,5}Gd_{1,5}Te_2Zn_3O_{12}$ [2019];

— „ortolitiații"

$M_3Te_2Li_3O_{12}$: M = Ln, Y sau Bi [2019], Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu și Y [1538]
$Ln_3W_2Li_3O_{12}$: Ln = Pr, Nd [1538].

S-au putut obține granați în care pozițiile tetraedrice sînt ocupate de mai multe metale cum s-a văzut mai înainte. Alte exemple sînt:

$Ca_3M^{IV}_2Fe_2SiO_{12}$: M^{IV} = Ti, Zr [1445]

$Y_3[Mg_yM^{III}_{2-y}][M^{III}_{3-y}Si_y]O_{12}$: M^{III} = Fe, $y \leqslant 2{,}0$; Al, $y \leqslant 1{,}7$; Ga, $y \leqslant 1{,}0$ [2140]
$[Y_{3-x}Mg_x][Mg_yAl_{2-y}][Al_{3-(x+y)}Si_{(x+y)}]O_{12}$; $x < 0{,}8$, $y < 1$ [2941]
$Ca_3M^{IV}_2CoGe_2O_{12}$: M^{IV} = Zr, Sn [2473]
$Ca_3Te_2Co_2ZnO_{12}$ și $Cd_3Te_2CoZn_2O_{12}$ [1537]
$Ca_3M^{IV}_2V_{0,5}Ga_{2,5}O_{12}$: M^{IV} = Zr, Hf, Sn [2022]
$Ca_3M^{IV}_2V_{0,5}Fe_{2,5}O_{12}$: M^{IV} = Zr, Hf [2022]
$Y_3Al_{5-c}Ga_cO_{12}$: c = 1, 2, 3 sau 4 [1904]
$Ca_3Te_2Li_{1,5}Ga_{1,5}O_{12}$ [2019]
$Y_3In_xFe_{5-x}O_{12}$ și $Y_3Fe^{II}_xFe^{III}_{5-2x}SiO_{12}$ [1676]
$Ca_3Fe_xNb_{1,5}Ga_{3,5-x}O_{12}$: $0 \leqslant x \leqslant 0{,}5$ [2688]
$Eu_3Fe_{1,94}Ga_{3,06}O_{12}$ [1907]
$Bi_{0,08}Ca_{2,92}Fe_{3,54}V_{1,46}O_{12,0}$ [831, 838].

Alți granați preparați cu fier, sînt:

$Pr_3Sc_xFe_{5-x}O_{12}$: $0{,}8 \leqslant x \leqslant 1{,}5$ [1817]
$Nd_3Sc_xFe_{5-x}O_{12}$: $0{,}8 \leqslant x \leqslant 1{,}5$ [1817]; $0{,}9 \leqslant x \leqslant 1{,}5$; $x = 2$ [1818]
$Y_3Ca_{2x}Fe_{5-x-y}In_yV_xO_{12}$: $0 \leqslant x \leqslant 1{,}2$ și $0 \leqslant y \leqslant 0{,}35$ [3053]

* Forma densă a acestui granat este de tip perovskit cu formula $(Y_{0,75})(Fe_{0,25})FeO_3$.

Scanned with OKEN Scanner

$Bi_{3-x}Ca_{2x}Fe_{5-x}V_xO_{12}$ [1065]
$Bi_{3-2x}Ca_{2x}Fe_{5-x}V_xO_{12}$: x = 1,03; 1,16; 1,30; 1,37 [33, 268, 839]
$BiCa_2Fe_4VO_{12}$ [836]
$Ca_3Fe_{3,5}V_{1,5}O_{12}$ (V ocupă numai golurile *tetraedrice*)
deci $Ca_3Fe_2[Fe_{1,5}V_{1,5}]O_{12}$ [831]
$Eu_3Fe_{5-x}Ga_xO_{12}$ [33]
$Yb_3Fe_{5-x}Ga_xO_{12}$: $0,5 \leqslant x \leqslant 4$ [2633]
$Y_{2,9-x}Bi_xCa_xFe_{5-x}Si_xO_{12}$; $0,6 \leqslant x \leqslant 1,3$ [2633]
$Y_3Fe_{5-x}M^{III}_xO_{12}$: M^{III} = Ga [1862], Sc, Cr; $0,3 \leqslant x \leqslant 3$ [2319]
$Y_3Fe_4GaO_{12} \equiv Y_3[Fe_{1,9}Ga_{0,1}][Fe_{2,1}Ga_{0,9}]O_{12}$ [2180]
$Y_{3-2x}Ca_xFe_{5-x}M_xO_{12}$: M = V, Sb; $0,3 \leqslant x \leqslant 3$ [2319]
$Y_{3-x}Ca_xFe_{5-x}Sn_xO_{12}$: $0,3 \leqslant x \leqslant 3$ [2319]
$Y_{3-x}Gd_xFe_{5-y}M_yO_{12}$: M = Al, Ga; $0,3 \leqslant x \leqslant 3$ [2319]
$Gd_3Fe^{III}_{5-x}Fe^{II}_xO_{12-x}F_x$: $0 \leqslant x \leqslant 0,6$ [2376]
$Y_3Fe_{4,88}Ru_{0,008}Zn_{0,06}O_{12}$ [1677].

Dată fiind importanţa practică deosebită prin proprietăţile magnetice ce le prezintă, granaţii de fier au fost studiaţi în mod deosebit [291, 1062, 2352, 2815, 3082]. Există patente (de pildă [3233]) care descriu obţinerea unor silicaţi de forma

$M^{II}_3M^{III}_2Si_3O_{12}$: M^{II} = Mg, Ca, Mn, Fe, M^{III} = Al, Cr [3233]

şi în care „doparea" cu mici cantităţi de Sm_2O_3 sau Eu_2O_3 în loc de Al_2O_3 sau Cr_2O_3 (substituirea în reţea) aduce proprietăţi laser. Granaţi similari preparaţi pentru utilizări laser s-au obţinut şi cu itriu şi aluminiu $Y_3Al_2Al_3O_{12}$ [2712].

Ortosilicaţii unor lantanide au structura granaţilor [3012] ca şi ortosilicatul de bismut $Bi_4(SiO_4)_3$ [1580], sulfatul dublu de magneziu şi potasiu $K_2Mg_2(SO_4)_3$ [1580] sau molibdatul de fier(III) $Fe_2(MoO_4)_3$ [2360].

În compuşi de asemenea tip, golurile dodecaedrice din reţea se ocupă parţial. Este deosebit de interesant că metagermanatul de cadmiu la presiune înaltă (65 kilobari) formează o structură ordonată de tip granat $CdGeO_3$ [2407], astfel că formula stoechiometrică luată de patru ori redă poziţiile atomilor în reţea $Cd_3[CdGe]Ge_3O_{12}$.

Reţeaua granaţilor se poate constitui şi dacă golurile tetraedrice sînt parţial sau chiar total neocupate. Acest lucru devine posibil dacă 4 anioni $OH^{\ominus}$ substituie un grup EO_4 parţial sau total în reţeaua granaţilor [1850, 2928]. Datorită liberei rotaţii a grupelor OH nu se stabilesc legături de hidrogen. Compuşii bazici cu reţele de granaţi sînt:

PLAZOLITHUL: $Ca_3Al_2(OH)_4(SiO_4)_2$ [677, 2220, 2360, 2697]
$Ca_3Al_2(OH)_8(SiO_4)$ [2360]
$Ca_3Al_2(OH)_{12}$ [29, 677, 996, 2360, 2697, 3151]
$Ca_3Al_2(OD)_{12}$ [996]
$Ca_3Al_2(OH)_{3,2}(GeO_4)_{2,2}$ şi $Ca_3Al_2(OH)_{7,2}(GeO_4)_{1,2}$ [653]
$Ca_3(Mn_{1,5}Al_{0,5})(OH)_4(SiO_4)_2$ [137]
$Ca_3Fe_2(OH)_{7,4}(SiO_4)_{1,15}$ [654]
$Ca_3Fe_2(OH)_4(SiO_4)_2$ [1646]
$Ca_3M_2(OH)_{12}$: M = Fe [677], Cr [2697]
$Sr_3M^{II}_2(OH)_{12}$: M^{II} = Cr, Fe, Al, Ga [2697]
$Sr_3Yb_2(OH)_8GeO_4$ [1443]
$Sr_3Yb_2(OH)_{11,2}(GeO_4)_{0,2}$ şi $Sr_3(Yb,Lu)_2(OH)_{12}$ [1443]
$Ba_3Al_2(OH)_{12}$ [29]

Compușii menționați aici sînt cei cărora li s-a determinat structura. Frecvența cu care apare rețeaua granaților ne permite să presupunem că și în viitor se vor găsi numeroase alte substanțe cristalizate cu această structură.

2.5.4.6. Alte rețele cu coordinație dodecaedrică. Printre structurile dodecaedrice mai bine cunoscute este aceea a *gipsului*, $CaSO_4.2H_2O$ [2249, 2792, 3249] care prezintă, precum se știe, un clivaj accentuat, datorită legăturilor de hidrogen mult mai slabe decît celelalte legături ale rețelei cristaline. Proiecția celulei elementare pe planul xOy după axa Oz (c_0 = 6,28 Å e divizat în 100 unități) arătată în figura 174 în care a_0 = 10,47 Å făcînd un unghi $\beta = 98°58'$ este mai lungă decît proiecția din figură.

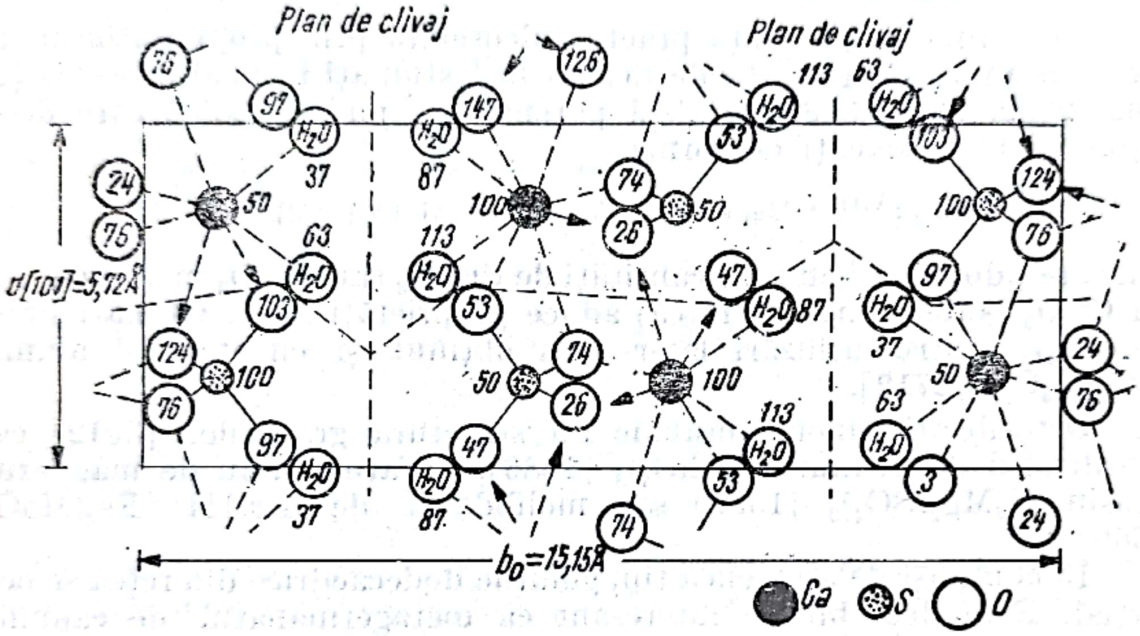


Fig. 174. — Structura cristalină a gipsului proiectată pe planul orizontal. Cotele z (fracțiuni din 100) arată pozițiile atomilor. Săgețile indică cotele peste 100. Fiecare Ca este chelatic legat prin muchiile *a* ale dodecaedrului de coordinare de cîte $2SO_4$, două puncte *B* sînt ocupate de cîte un O de la $2SO_4$ diferiți și alte două puncte *B* sînt ocupate de $2H_2O$. Dodecaedrii sînt uniți prin cîte două muchii *m*. De pildă, în jurul Ca 100 punctele *BAAB* sînt 74—126—147—113 și 87—53—74—126. 26—74 sînt muchii *a* comune cu tetraedri SO_4 și 74—126 muchii comune *m* între dodecaedri. Cîte doi atomi de O din SO_4 sînt tricoordinați și cîte doi tetracoordinați (S, Ca și 2H din leg. de H). Se observă și planurile de clivaj prin linii punctate [2921].

Straturile sînt considerate în planuri paralele cu xOz. Pozițiile relative ale atomilor de Ca și S în aceste straturi se văd în figura 175 în care s-au conturat și diversele modalități de a considera celula elementară a gipsului (după diverși autori).

Din aceste figuri se poate urmări că dodecaedrii de Ca se înlănțuiesc chelatic cu SO_4 prin muchiile *a* ale lor, apoi că două din cele patru muchii *m* sînt comune cu alți doi dodecaedri, atomii de oxigen din aceștia fiind tricoordinați la un S și la 2 Ca (la unul ca vîrf *A* și la altul ca vîrf *B* al dodecaedrului). Acești atomi de oxigen sînt plasați în mijlocul stratului între Ca și S. În mijlocul stratului avem deci aceeași coordinare ca în zircon sau scheelită. Atomii de oxigen din SO_4 de la suprafața straturilor

Scanned with OKEN Scanner

sînt coordinaţi cu cîte un S şi Ca (ca vîrfuri *A*) şi cu cîte un H din stratul propriu şi alt H din stratul vecin din moleculele de apă coordinate prin punctele exterioare *B* ale dodecaedrilor la Ca.

Această structură dă bine socoteală nu numai de clivaj ci şi de alte curiozităţi ale gipsului. Precum se ştie trecerea în ipsos prin *deshidratare parţială* face posibilă o rehidratare, rapidă şi energică, proprietate larg utilizată practic. După deshidratarea totală a gipsului o asemenea rehidratare nu se mai petrece. Este uşor de înţeles ce se petrece în cele două cazuri dacă urmărim modificările survenite în reţeaua gipsului în cele două cazuri.

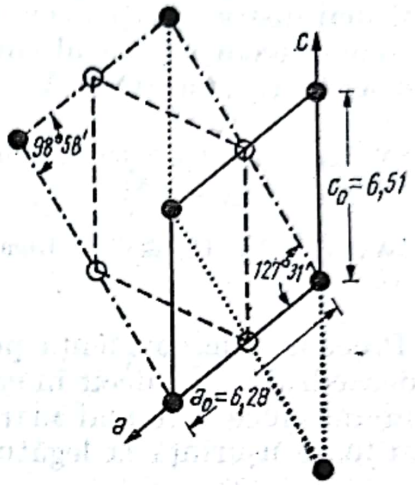


Fig. 175. — Poziţiile relative ale atomilor de Ca ● şi S O şi posibilităţi de conturare a bazei celulei elementare a gipsului în planul *xOz* al unui strat [2921].

Dacă deshidratarea se opreşte la compoziţia $2CaSO_4.H_2O$, structura reţelei nu se modifică, sînt încă un număr minim de legături de hidrogen care menţin reţeaua în forma iniţială. Atomii de Ca însă, pierzînd apă, devin hexa- respectiv heptacoordinaţi, deci ajung să fie coordinativ nesaturaţi. Contactul cu apa produce, cu degajare de energie, saturarea la octacoordinanţă. Dacă însă se pierde toată apa, reţeaua se contractă brusc şi straturile se înlănţuiesc între ele astfel ca hexacoordinanţa calciului să se soldeze cu trecerea la octacoordinanţă dodecaedrică prin implicarea a două muchii *m* disponibile între straturi prin care se realizează reţeaua tridimensională de tip zircon pentru $CaSO_4$ anhidru. Se înţelege deci, că prin reorganizarea reţelei, calciul devine saturat coordinativ numai prin atomii de oxigen ai grupelor SO_4, astfel că apa nu mai are loc să se fixeze în acest caz.

Structura gipsului o au şi alte minerale, cum sînt :

BRUSHITUL $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ [2915]
PHARMAKOLITUL $CaHAsO_4 \cdot 2H_2O$ [951, 2915]
ARDEALITUL $Ca_2[HPO_4SO_4] \cdot 4H_2O$ [2915]

Seleniatul de calciu dihidratat are de asemenea aceeaşi structură $CaSeO_4.2H_2O$ [2792] şi, probabil, fosfaţii dihidrataţi ai unor lantanide, ca $LnPO_4.2H_2O$: Ln=Pr, Nd, Eu, Tb, Dy [2133].

Structura ipsosului, α-$2CaSO_4.H_2O$ [2133] o au şi sulfaţii dubli de sodiu şi lantanide hidratate, $NaLn(SO_4)_2.H_2O$: Ln=La, Pr, Nd, Er, Y [2133].

Alte structuri, în care s-au semnalat ioni metalici coordinaţi dodecaedric, sînt următoarele : $M^I_2Sr(PO_3)_4$: M^I = K, Rb, Tl şi $K_2Pb(PO_3)_4$

[3011]; $Ca_2Mg(SiO_3)_2$ [3117]; $Pb_2M_2Si_2O_9$: M = Mn, Fe [1034]; Mo_3Sb_7 [1486]; $Li_6BeF_4ZrF_8$ [2705].

În acest din urmă compus este specificat că litiul leagă complecşii izolaţi între ei. Litiul poate fi tetra- sau hexacoordinat şi se pot scrie două formule de coordinaţie :

$$Li_6^{[4]}Be^{[4]}F_4^{[2+1]}Zr^{[8]}F_8^{[2+1]} \text{ sau } Li_6^{[6]}Be^{[4]}F_4^{[3+1]}Zr^{[8]}F_8^{[3+1]}$$

Este deosebit de interesant că în KAINOSITĂ, $Ca_2(Y,Ln)(Si_4O_{12})CO_3H_2O$: Ln=lantanid [2570], calciul, ca şi itriul, respectiv lantanidul, se găsesc în goluri dodecaedrice. Dodecaedrii de Ca sînt mai mari şi mai distorsionaţi decît cei de Y sau Ln. Acest fapt este de prevăzut dacă facem un calcul simplu al procentului de covalenţă, liganţa pentru legăturile Ca—O şi Y—O fiind :

$$\Delta X_{Ca-O} = 2{,}5 \quad I\% \cong 80; \quad \text{Liganţa}_{Ca-O} = \frac{2-0{,}8}{8}100 = 15\,\%$$

$$\Delta X_{Y-O} = 2{,}4 \quad I\% \cong 76; \quad \text{Liganţa}_{Y-O} = \frac{3-0{,}76}{8}100 = 28\,\%$$

Procentul de covalenţă pe legătură este pe jumătate (aproximativ) în dodecaedrul de Ca decît în cel de Y şi ecranarea fiind mai slabă distanţele interatomice sînt mai mari. Ca urmare şi distorsionarea se produce cu mai mare uşurinţă la legăturile Ca—O decît la Y—O şi Ln—O.

2.5.5. CUŞTI DODECAEDRICE

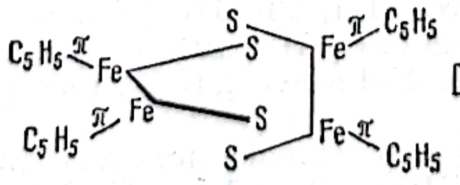
Se cunosc numeroşi compuşi de bor cu structuri de tip cuşcă. Dintre aceştia cuştile formate din 8 atomi se consideră antiprismatice, respectiv dodecaedrice, nerigiditatea permiţînd o tranziţie lesnicioasă între aceste forme. Simetria dodecaedrică se admite pentru următorii compuşi :

$Rb_2B_8H_8$; $Cs_2B_8H_8$; $[(C_4H_9)_4N]_2B_8H_8$; $[Cd(NH_3)_4]B_8H_8$; $[(C_6H_5)_3PCH_3]_nB_8H_8$, n=1, 2; $[(CH_3)_4N]_2B_8Br_6H_2$ [1601]; $[Zn(NH_3)_4]B_8H_8$ [1209, 1601]; B_8Cl_8 [1209, 1277, 1461, 1601]; 1,7-$C_2B_6H_8$ [843, 2970, 2971, 3229]; $(CH_3)_2C_2B_6H_6$ [1209, 1277, 1278].

Se cunosc şi structuri de tip cuşcă cu poliboraţi [842] dar forma acestora este neclară.

Stibiul şi bismutul formează cuşti asemănătoare octaatomice : $Sb_8(FSO_3)_2$ [2269] şi $Bi_8(AlCl_4)_2$ [323, 324, 687, 688] pe lîngă alte specii.

Tetramerul sulfurii de ciclopentadienil-fier este descris ca format dintr-o cuşcă dodecaedrică (de simetrie D_{2d}—$4\bar{2}m$) alcătuiţi din 4Fe ca vîrfuri *A* şi 4S ca vîrfuri *B* ale cuştii :



[740, 2682, 3131]

Scanned with OKEN Scanner

ca și analogul cu oxid de carbon, $Fe_4(\pi\text{-}C_5H_5)_4(CO)_4$ [740].

Simetria D_{2d}—$\bar{4}2m$ s-a determinat și în cazul complexului molecular $Sb_4Co_4(CO)_{12}$ [740].

O conformație dodecaedrică alungită s-a dovedit a avea ciclooctatetraena în μ-ciclooctatetraen-di-cobalt-diciclopentadienil, muchiile *m*, conținînd dublele legături (figura 176).

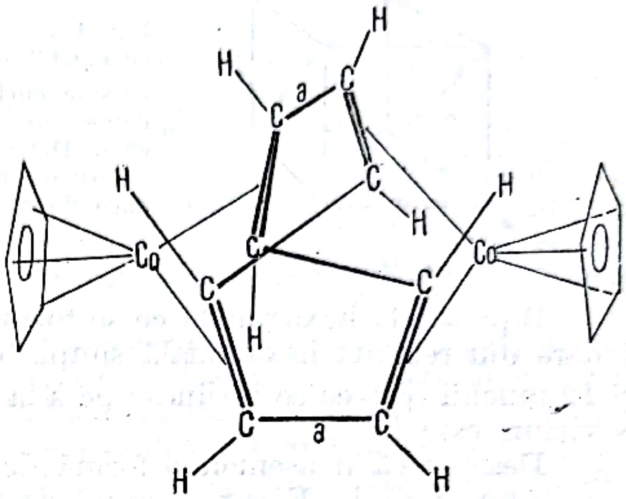


Fig. 176. — Conformația ciclooctatetraenei care conturează un dodecaedru alungit după muchiile *a*, *m* și două din muchiile *b* ale acestuia.

[1380, 2276]

Legăturile simple se conturează prin muchiile *a* și două muchii *b* opuse ale dodecaedrului.

Heptafluorura de iod IF_7 [10] este considerată, într-o lucrare, ca bipiramidă pentagonală „încreștită", dar probabil că geometria de coordinare este mai de grabă dodecaedrică, în care două din vîrfurile *A* se contopesc pe axa $\bar{4}$ a poliedrului, cum se afirmă în alte lucrări [495, 497].

2.6. OCTACOORDINANȚA BIPIRAMIDAL-HEXAGONALĂ

Dacă ne servim de modelul cubului conturat prin muchii articulate, atunci scurtarea a 6 diagonale ale fețelor poate avea loc odată cu alungirea a două vîrfuri de pe axa ternară C_3, așa cum se schițează în figura 177.

Alungirea se soldează cu deformare romboedrică și la limită dacă $l\sqrt{2}$ devine l se obține un octaedru și doi tetraedri alipiți pe fețele opuse ale lui. Comprimarea în aceeași direcție duce tot la un romboedru și la limită, cînd cele două vîrfuri opuse se contopesc, rezultă un hexagon plan format din celelalte 6 vîrfuri ale cubului. La ambele aceste limite coordinanța unui atom central ajunge la 6.

Pentru ca printr-o deformare de acest fel să rezulte un poliedru limită cu 8 vîrfuri să ne imaginăm deformarea cubului prin translaţia vîrfurilor ce nu se găsesc pe axa C_3, considerată astfel ca să se înscrie ca un hexagon plan perpendicular pe această axă. În acest caz cele 3+3 muchii ce se întîlnesc pe axa C_3, se lungesc la $l\sqrt{2}$ şi împreună cu diagonalele trasate în figura 178 conturează triunghiuri isoscele.

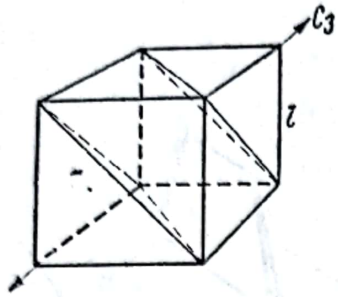


Fig. 177. — Poziţia a 6 diagonale într-un cub cu muchii articulate. Alungirea după C_3 aduce cu sine scurtarea lor de la $l\sqrt{2}$ la l. Rezultă un octaedru cu 2 feţe opuse piramidate cu 2 tetraedri. Deformarea de această natură este o deformare romboedrică. Simetria este aceeaşi dacă după C_3 se produce o comprimare.

$$6l\sqrt{2} \longrightarrow 6l$$

Bipiramida hexagonală ce se formează reprezintă poliedrul de coordinare din reţeaua hexagonală simplă cu 6 muchii l în planul orizontal şi 12 muchii $l\sqrt{2}$ ce se întîlnesc pe axa C_6. Distanţa la centru de la cele 8 vîrfuri este l.

Desigur că o asemenea formă de simetrie superioară se întîlneşte rar, în unele aliaje. Forma curentă de octacoordinare după un asemenea aranjament este o bipiramidă hexagonală cu muchii mai scurte decît $l\sqrt{2}$ (dar mai mari ca l, căci la limita l avem de-a face cu un hexagon). Adesea se găsesc structuri în care cei 6 atomi din planul ecuatorial sînt

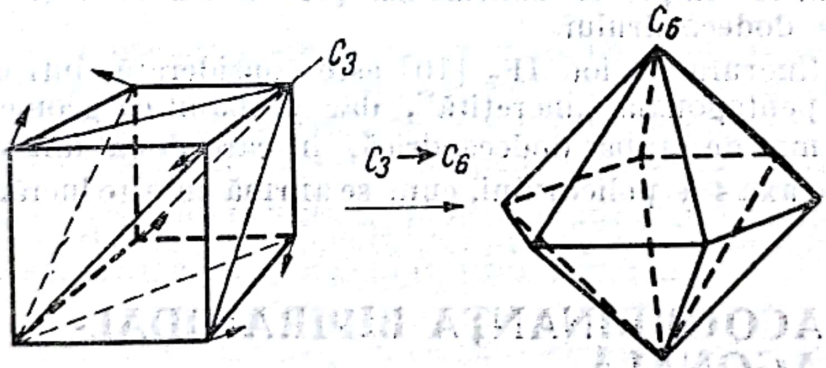


Fig. 178. — Transformarea cubului în bipiramidă hexagonală, 6 vîrfuri ale acestuia devenind coplanare pe axa C_3 care la limită devine C_6. Muchiile concurente pe axa C_3 se lungesc la $l\sqrt{2}$.

deviaţi alternînd deasupra şi dedesubtul acestui plan. O asemenea bipiramidă hexagonală este „încreţită". Feţele bipiramidei hexagonale încreţite sînt triunghiuri scalene dar toate egale între ele. Să observăm că şi bipiramida hexagonală este un dodecaedru, dar nu-l vom numi astfel, pentru a-l deosebi de dodecaedrii trigonali descrişi mai înainte. Să mai observăm că bipiramida hexagonală încreţită are o axă de simetrie principală C_3 sau $\bar{6}$ şi că romboedrii şi cubul pot fi consideraţi ca bipiramide hexagonale încreţite. Astfel, cubul este acea bipiramidă hexagonală încreţită, în care muchiile ce se întîlnesc pe C_3 sînt $(3+3)l$ şi alternativ $(3+3)l\sqrt{2}$

muchiile ce ondulează prin planul ecuatorial fiind tot *l*. Triunghiurile isoscele, cîte două, formează cele şase feţe pătratice ale cubului. O reţea cubică uşor deformată romboedric, se poate pune astfel în conexiune cu bipiramida hexagonală de coordinare. Acest poliedru este propriu la foarte mulţi complecşi izolaţi, mononucleari, apoi la cîteva structuri stratificate şi la unele reţele tridimensionale.

Complecşi mononucleari formează unii cationi dioxo-actinilici ce derivă de la uraniu, neptuniu, plutoniu sau americiu.

2.6.1. Complecşi chelatici mononucleari hexagonal-bipiramidali

Complecşi mononucleari cu liganzi monodentaţi exclusiv nu se cunosc. Chelaţii se formează însă cu mare uşurinţă. Se cunosc bis-chelaţi actinilici care completează coordinanţa la 8 cu 2 liganzi monodentaţi şi tris-chelaţi similari. Inelele chelatice ce se pot închide sînt tri-, tetra-, penta- şi hexaatomice. Cei mai numeroşi complecşi îi formează uranilul [585, 587, 914, 2149, 3287].

2.6.1.1. Complecşi chelatici cu inele triatomice. Singurul ligand cunoscut pînă acum ce închide inele triatomice este ionul peroxidic, $O_2^{2\ominus}$. Cationul de uranil formează un trischelat anionic $[UO_2(-O-O-)_3]^{4\ominus}$ [1930, 2450], care în sarea de sodiu eneahidratată conţine complexul sub formă de bipiramidă hexagonală *plană*: $[UO_2(O_2)_3Na_4.9H_2O$ [39, 40].

S-au preparat şi sărurile de potasiu [921], de calciu [1978] şi de bariu [1977]. Sarea de diamoniu a unui peroxo-diacvo-carbonat [1957] ar putea fi un diperoxo-uranat(IV) $(NH_4)_2[U^{IV}(O_2)_2CO_3.2H_2O]$ sau un oxo-uranilat(VI) $(NH_4)_2[U^{VI}O_2(O_2)CO_3.2H_2O]$ în formă de bipiramidă hexagonală.

Complexul hidroperoxo-dicarbonato-uranilic $UO_2(CO_3)_2(OOH)^{3\ominus}$ [1634] ar putea avea uraniul mai degrabă heptacoordinat, ca bipiramidă pentagonală, decît octacoordinat, căci este probabil că hidroperoxidul funcţionează monodentat (fiind însă vorba de soluţie s-ar putea ca o moleculă de apă să întregească coordinanţa la 8).

2.6.1.2. Complecşi chelatici cu inele tetraatomice. Cei mai numeroşi complecşi chelatici cu coordinare hexagonal-bipiramidală sînt cei cu inele chelatice tetraatomice.

Complecşii de uranil cu *anionul carbonat*, trecuţi în revistă într-o lucrare cu 286 de referinţe [556], sînt deosebit de stabili. Anionul tris-carbonato-uranilic $[UO_2(CO_3)_3]^{4\ominus}$ [782, 2380, 2861] (cel plutonilic este similar [1540]), s-a dovedit a fi de formă hexagonală-bipiramidală plană în sarea de sodiu şi tripotasiu, $NaK_3[UO_2(CO_3)_3]$ [1952, 1953].

Este foarte probabil că aceeaşi formă o are anionul şi în următoarele săruri obţinute:

$Na_4UO_2(CO_3)_3$ [326, 2298, 2299]; $K_4UO_2(CO_3)_3$ [60, 292, 293, 408, 566]
$Tl_4UO_2(CO_3)_3$ [251]; $(NH_4)_4UO_2(CO_3)_3$ [292, 782, 1494]
$[R_3CH_3N]_3HUO_2(CO_3)_3$: R = C_8H_{17}, $C_{10}H_{21}$ [782]
$Mg_2UO_2(CO_3)_3$ [584]
$Ca_2UO_2(CO_3)_3 \cdot nH_2O$; n = 9 [1494], n = 10 [87 *, 334, 2660]

* În această lucrare se afirmă coordinarea plană a 6 O din $3CO_3$.

$Sr_2UO_2(CO_3)_3 \cdot nH_2O$: n = 9 [1494], n = 10 [336]

$Ba_2UO_2(CO_3)_3 \cdot nH_2O$: n = 5 [335, 1494], n = 6 [1301], n = 8 [335]

$M^{II}_2UO_2(CO_3)_3 \cdot nH_2O$: M^{II} = Co, n = 2; Ni, n = 6; Cu, n = 1 [1494]

$K_4NpO_2(CO_3)_3$ [1151]; $M^I_6NpO_2(CO_3)_3$; M^I = K, Cs [1152]

S-a evidențiat existența unui anion dicarbonato-dihidroxo-uranilic(I) $[UO_2(CO_3)_2(OH)_2]^{5\ominus}$ [2861] în care probabil cei doi OH ocupă o poziție trans-planară în bipiramida hexagonală, ca și apa în sărurile :

$M^I_2[UO_2(C_2O_4)(CO_3)(H_2O)_2]$: M^I = Na, NH_4 [588]

$Ba[UO_2(C_2O_4)(CO_3)(H_2O)_2]$ [588]

Acizii carboxilici organici, în primul rînd *acetatul*, formează tris-chelați în care s-a determinat *o coordinare hexagonală bipiramidală* aproape plană.

O asemenea coordinare s-a determinat în compușii : $[An(CH_3COO)_3]Na$: An = U, Np, Pu, Am [3279, 3288]

Ionul triacetato-uranilic (cu constantele de stabilitate determinate [31]) are o mulțime de săruri cunoscute de mult timp, care fără îndoială, conțin uraniul octacoordinat după aceeași geometrie de coordinare :

$(CH_3COO)_3UO_2]Na$ sau $[Ac_3UO_2]Na$ [925, 3199, 3204, 3205] + $2H_2O$ [1425]

$[(Ac)_3UO_2]M^I$: M^I = K [1425, 3200], $+5H_2O$ [1425], Rb [2162], Cs [559], NH_4 [2448]

$[(Ac)_3UO_2]NH_4 \cdot 3H_2O$ [3201]

Complecși triacetato-uranilici se formează probabil și în prezența unor amine organice [826];

$[(Ac)_3UO_2]_2Mg \cdot nH_2O$: n = 6 [1163], n = 7 [3202], n = 12 [1708, 2446];

$[(Ac)_3UO_2]_2M^{II} \cdot nH_2O$: M^{II} = Ca, n = 6—8 [3207] Sr, n = 6 [3206], Ba, n = 6 (3) [3202], Zn, n = 6 [2447], Cd, n = 5 [1708], Cd, n = 6 [3208]

$[(Ac)_3UO_2]_3M^{II}Na \cdot 9H_2O$: M^{II} = Be [524], Mg [2911], Zn [901], Cd [3257]

Acidul monocloracetic formează un tris-chelat similar (constantele de formare în [30]) ca și alți acizi halogenați. S-au izolat sărurile $[(CH_2ClCOO)_3UO_2]Na.2H_2O$ [627], $[(CHCl_2COO)_3UO_2]Na$ [627, 628] și $[(CH_2BrCOO)_3UO_2]Na$ [628].

Geometria de bipiramidă hexagonală plană o realizează uraniul și în diacetatul de uranil cu doi moli de ligand monodentat, situați în poziție *trans*-planară. Determinări de structură s-au făcut pentru aducții cu trifenil-fosfin-oxid și trifenil-arsinoxid :

trans-$Ac_2UO_2[OE(C_6H_5)_3]_2$: E = P [193, 1170, 2241], As [193, 2241].

Dacă la acetatul de uranil stoechiometric se adiționează un singur mol de ligand monodentat, cum este de pildă esterul diizopropilic al aci-

dului fenil-fosfonic [2771] ca și alții, atunci aductul dimerizează asigurînd octacoordinanța uraniului :

$[Ac_2UO_2L]_2$: L = $OP(C_6H_5)[OCH(CH_3)_2]_2$ [2771, 2772],

L = $OPH[CH_2CH(CH_2CH_3)_2]_2$, L = $OP[CH(CH_3)CH_2CH_3]_3$ și L = $[(CH_3)_2CH]_2NCOCH_3$ [2772].

Este probabil că aceeași simetrie de coordinare revine uraniului din acetat dacă liganzii monodentați sînt apa, fosfatul de tributil, anilina, chinaldina (qu), sau antipirina (fenildimetilpirazolona — pyr) :

[*trans*-$Ac_2UO_2(H_2O)_2] \cdot H_2O$ [3199, 3205]

{*trans*-$Ac_2UO_2 \leftarrow OP[O-(CH_2)_3-CH_3]_3\}_2$ [1635]

trans-$Ac_2UO_2(NH_2-C_6H_5)_2$ [1424]

trans-$Ac_2UO_2qu_2$ [1425]

trans-$Ac_2UO_2pyr_2$ [2454]

Anionul sulfato-diacetato-uranilic (ale cărui constante de stabilitate se cunosc [32]) are probabil o structură similară, $[Ac_2UO_2SO_4]^{2\ominus}$, ca și ionul oxalato-disulfito-uranilic : $[(C_2O_4)UO_2(O_2SO)_2]^{4\ominus}$ [3290].

Mai puțin clar se poate concepe coordinanța uraniului (probabil tot 8) în compușii :

$UO_2(CH_3COO)_2CH_3COOH \cdot H_2O$ [657]

$UO_2(CH_3COO)_2 2CH_3-COOH \cdot 2H_2O$ [656]

$UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O \cdot Be(CH_3COO)_2$ [2449]

$[UO_2F_3(CH_3COO)_2][(C_{10}H_{21})_4N]_3$ [3063]

Acizii carboxilici superiori dau compuși uranilici analogi, cum sînt acizii :

— propionic

$(C_2H_5-COO)_3UO_2M^I$: M^I = K, NH_4 [501, 2490], $NH_4 \cdot 2H_2O$? [2490]

$(C_2H_5-COO)_2UO_2 \cdot 2H_2O$ [716]

— butiric

$\{[CH_3-(CH_2)_2-COO]_3UO_2\{M^I$: M^I = Na [203], K [501, 2490], H [716, 717]

$[CH_3-(CH_2)_2-COO]_2UO_2 \cdot 2H_2O$ [716]

— izobutiric

$\{[(CH_3)_2CH-COO]_3UO_2\}H$ [716, 717]

$[(CH_3)_2CH-COO]_2UO_2 \cdot 2H_2O$ [716]

— valerianic

$[(CH_3-(CH_2)_3-COO)_3UO_2]M^I : M^I = Na$ [203], K [501, 2490], $K \cdot 2H_2O$? [2490]

$([CH_3-(CH_2)_3-COO]_2UO_2 \cdot 2H_2O$ [716]

— izovalerianic

$[(CH_3)_2CH-CH_2-COO]_3UO_2M^I : M^I = Na$ [203], K [501, 2490], H [716, 717]

$[(CH_3)_2CH-CH_2-COO]_2UO_2 \cdot 2H_2O$ [716]

— pivalic

$\{[(CH_3)_3C-COO]_2UO_2L\}_2$: L = O=CH−N$(CH_3)_2$, L = OP$(C_6H_5)[OCH(CH_3)_2]_2$, L = OPH$[CH_2-CH(C_2H_5)_2]_2$ [2772]

$[(H_3C)_3C-COO]UO_2$[ophen] [2772]

— capronic

$[(CH_3-(CH_2)_4-COO)_3UO_2]Na$ [203]

— oleic

$[CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-COO]_2UO_2 \cdot 2H_2O$ [2122]

— fenilacetic

$[(C_6H_5-CH_2-COO)_3UO_2]Na$ [203]

— benzoic

$[(C_6H_5-COO)_3UO_2]R$: R = H [719], NH_4 [278]

$(C_6H_5-COO)_2UO_2 \cdot 2H_2O$ [719]

$(C_6H_5-COO)_2UO_2[O(C_2H_5)_2]_2$ [719]

— *orto-*, *meta-* și *para*-aminobenzoici

$(R-C_6H_4-COO)_2UO_2L$: R = *o*, *m* și *p*-NH_2, L = dipy, ophen [2492]

— *orto-*, *meta-* și *para*-hidroxibenzoici

$[(R-C_6H_4-COO)_3UO_2]B$: R = *o*, *m*, și *p* OH; B = bază organică protonată [1232, 1856, 2934, 3141].

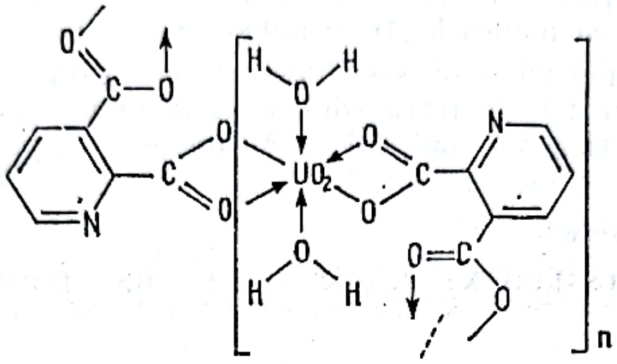
Acizii dicarboxilici formează polimeri prin lanţuri alcanice sau nuclee aromatice :

— malonic şi succinic

[*trans*-$(H_2O)_2UO_2(OOC-CH_2-COO)]_n \cdot nH_2O$ şi

{*trans*-$(H_2O)_2UO_2[OOC-(CH_2)_2-COO]$} [718, 934, 2123].

— chinaldinic, piridin-2,3-dicarbonic



[2123]

Hidroxiacizii formează săruri fără apă ceea ce face probabilă coordinarea hidroxilului alcoolic odată cu polimerizarea. S-au preparat sărurile de uranil cu acizii :

— glicolic

$(HO-CH_2-COO)_2UO_2$ [718],

— lactic

$[CH_3-CH(OH)COO]_2UO_2$ [718, 2122],

α-hidroxi- şi β-hidroxi-butiric

$[CH_3-CH_2-CH(OH)-COO]_2UO_2$, $[CH_3-CH(OH)-CH_2-COO]_2UO_2$ [2122]

— fenil-glicolic, mandelic

$[C_6H_5-CH(OH)COO]_2UO_2$ [2124]

— α-fenil-β-hidroxi-propionic

$[HO-CH_2CH(C_6H_5)COO]_2UO_2$ [2124]

— anisic

$(H_3C-O-C_6H_4-COO)_2UO_2$ [2122, 2124]

Sărurile de uranil cu hidroxiacizi fenolici cristalizează cu multă apă, ca acelea cu acizii

— salicilic

$(o\text{-}HO-C_6H_4-COO)_2UO_2 \cdot 9H_2O$ [2124]

— *m*-hidroxibenzoic

$(m\text{-HO}-C_6H_4-COO)_2UO_2 \cdot 6H_2O$ [2124]

— *p*-hidroxibenzoic

$(p\text{-HO}-C_6H_4-COO)_2UO_2 \cdot 4H_2O$ [2124]

— galic

$[3,4,5\text{-}(HO)_3C_6H_2COO]_2UO_2 \cdot 2H_2O$ [2124]

În acești compuși probabil 2 moli de apă se coordinează la uranil fără a se implica în asemenea legături hidroxilii fenolici.

Unii acizi ditio-carbonici — ca derivați funcționali ai acidului carbonic — închid și ei 3 inele tetraatomice în jurul uraniului, cei 6 atomi de sulf fiind aranjați hexagonal [673]. Asemenea complecși s-au obținut cu acizii

— dietilditio-carbamic

$\{[(H_3C-CH_2)_2N-CSS]_3UO_2\}X$: X = K [3315], Rb [3314], $N(CH_3)_4$ [381], $(C_2H_5)_2NH_2$ [36, 368].

— etilxantogenic

$[C_2H_5-O-CSS)_3UO_2]K$ [3315]

— izopropilxantogenic

$[(H_3C)_2CH-O-CSS)_3UO_2]K$ [3315]

S-au sintetizat și caracterizat structural numeroși *azotatocomplecși* ai unor actinide. Tris-azotato-chelatul se formează cu ușurință și a fost studiat atît în soluție cît și în săruri izolate. Azotatul funcționează chelatic bidentat închizînd 3 inele tetraatomice, ca și carbonatul și acetatul:

$[(NO_3)_3AnO_2]^{\ominus}$: An = actinid [2579], U [997, 1491, 1525, 3010, 3058, 3246], Np [3061], Pu [1295, 1661, 3059, 3060]

dovedindu-se coplanaritatea în planul ecuatorial a anionilor azotat, în sărurile:

$[(NO_3)_3UO_2]M^I$: M^I = Rb [202, 780, 1344, 1345, 2007], Cs [1865, 2007]

Același aranjament în complex se găsește probabil și în compușii:

$[(NO_3)_3UO_2]R$: R = $NO^{\oplus}$ [2846, 2936], $NO_2^{\oplus}$ [1074], K, Tl, NH_4 [2007], $[NH(C_8H_{17})_3]$ [2754]

Deși s-a luat în considerare eventualitatea depășirii coordinanței hexagonale a uranilului [956] este mai probabil că în săruri ce conțin 4 azotați la un uranil să se coordineze la uraniu fie numai 3, chelatic bidentat, fie 2 NO_3 chelatic bidentat și 2 NO_3 monodentat, ca în compușii:

$K_2UO_2(NO_3)_4$ [2161]; $(NH_4)_2UO_2(NO_3)_3 \cdot 2H_2O$ [658];

$CdUO_2(NO_3)_4 \cdot 30H_2O$ [1705];

$enH_2(NO_3)_2UO_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ [1197]

Scanned with OKEN Scanner

În cele patru săruri din urmă nu s-ar exclude posibilitatea coordinării a două molecule de apă la uranil în loc de $2NO_3$, aşa cum s-a dovedit aceasta la hidraţii azotatului de uranil. Pe de altă parte s-a dovedit că în soluţie azotatul de uranil formează complecşi 1 : 1 cu azotaţii de lantan [1217], toriu [1216] şi zirconiu [1215].

Recent s-a dovedit că în sărurile complexe ce conţin 4 $NO^{\ominus}$ coordinaţi la uranil doi anioni funcţionează normal bidentat şi alţi doi $NO_3^{\ominus}$ sînt coordinaţi monodentat în poziţie *trans*-planară a hexagonului de coordinare ecuatorial :

[*trans*-$(ONO_2)_2UO_2(\leftarrow ONO_2)_2]M_2$: M = NH_4, Rb, Cs [1527]

Azotatul de uranil cunoaşte mai mulţi hidraţi. Hexahidratul său [482] formulat mai demult astfel : $[UO_2(OH_2)_6](NO_3)_2$ [3068], nu corespunde realităţii deoarece s-a dovedit prin numeroase lucrări că în jurul uraniului se coordinează $2NO_3$ bidentat şi $2H_2O$ în poziţie *trans* în hexagonul aproape plan ce se formează, astfel că formularea corectă este :

[*trans*-$(H_2O)_2UO_2(O_2NO)_2] \cdot 4H_2O$ [989, 1249, 1814, 2102, 2823, 2860, 2963, 3057, 3065, 3066].

Hexahidratul azotatului de neptunil este izotip cu cel de uranil aşa că se formulează analog [526]. Se cunoaşte un azotat de uranil în care în locul celor 6 moli de apă se găsesc 6 moli de uree [1917].

Se cunoaşte un trihidrat [2298, 2299] care se formulează corect astfel :

[*trans*-$(H_2O)_2UO_2(O_2NO)_2] \cdot H_2O$ [2102, 2823]

şi care prin pierderea moleculei de apă din afara complexului trece într-un dihidrat higroscopic [1819, 2823, 3067]. Structura acestui dihidrat conţine cele două molecule de apă în poziţie *trans*-planară a hexagonului ecuatorial, ca şi în ceilalţi hidraţi [2103]. Legăturile de hidrogen se stabilesc între O-uranilic şi O-azotat ce nu sînt coordinaţi la ionul central, cu atomii de hidrogen ai apei prin care se realizează reţeaua tridimensională [2103].

Azotatul de uranil formează aducţi şi cu cîte doi moli din numeroşi alţi liganzi monodentaţi [1435, 1436, 1437, 1438]. Aceşti liganzi se coordinează la fel ca şi apa asigurînd un hexagon plan de coordinare în jurul uranilului, aşa cum s-a dovedit pentru compuşii următori, obţinuţi prin adiţionare de trifenil-fosfin-oxid, trifenil-arsin-oxid şi trietil-fosfat la acetat de uranil :

trans-$(ONO_2)_2UO_2[OE(C_6H_5)_3]_2$: E = P, As [1170, 2242]

trans-$(ONO_2)_2UO_2[OP(OC_2H_5)_3]_2$ [987, 988, 1841]

Scanned with OKEN Scanner

Ortofosfatul de tributil se coordinează similar la un dinitrat de actinidil :

trans-$(ONO_2)_2AnO_2\{OP[O(CH_2)_3-CH_3]_3\}_2$: An = U [1297, 1560, 1635, 1841, 1901], Np [38], Pu [38, 299, 545, 2558].

Probabil la fel se coordinează unele amide ale acidului ortofosforic [3313] ca şi unii esteri alchil-fosfonici [2419, 2755, 2768, 2769] şi unii esteri dialchil-fosfinici [2419].

Amoniacul şi eterul se pot coordina în acelaşi fel :

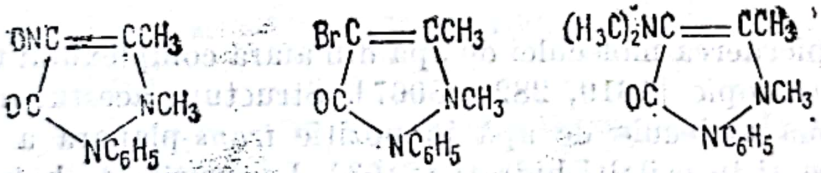
trans-$(NH_3)_2UO_2(O_2NO)_2]\cdot nNH_3$: n = 0 [2453, 3050], n = 1 şi 2 [3050]

$[trans\text{-}(C_2H_5)_2O]_2UO_2(O_2NO)_2$ [3050]

S-au studiat aducţi şi cu alţi eteri superiori care concurează la coordinare cu cele două molecule de apă ale dihidratului nitratului de uranil [1935, 3064].

Numeroase substanţe organice cu azot se pot coordina monodentat la uranil în proporţie de 2 moli. Aceşti liganzi se coordinează prin atomi de oxigen la metal sau prin atomi de azot.

Liganzi organici monodentaţi, coordinaţi la uranil prin atomi de oxigen în poziţie probabil *trans*-planară în hexagonul ecuatorial sînt numeroşi. S-au izolat următorii complecşi de acest fel :
trans-$L_2UO_2(O_2NO)_2$: L = uree $OC(NH_2)_2$ [1917]; N-metil-uree $OC(NH_2)NHCH_3$, N,N'-dimetil-uree $OC(NHCH_3)_2$, tetrametil-uree $OC[N(CH_3)_2]_2$, etil-uree $OC(NH_2)(NHC_2H_5)$, N,N'-dietil-uree $OC(NHC_2H_5)_2$ [766]; acetanilidă $C_6H_5NHCOCH_3$ (+ un mol în reţea), N-metil-acetanilidă $C_6H_5N(CH_3)COCH_3$ [2455]; *p*-etoxi-acetanilidă $H_5C_2O-C_6H_4-NHCOCH_3$ (+3 moli în reţea?) [2454]; nitrozometan CH_3NO şi nitrobenzen $C_6H_5NO_2$ [1622]; *p*-nitrozo-dimetilanilină $ON-C_6H_4-N(CH_3)_2$ şi *p*-nitrozo-dietilanilină $ON-C_6H_4-N(C_2H_5)_2$ [2456];



Nitrozo antipirina (+2 moli în reţea) [2457]

Brom antipirină [2457]

Piramidon [2453, 2454]

Liganzii organici ce se coordinează prin azot în aceeaşi poziţie formează următorii complecşi :

trans-$L_2UO_2(O_2NO)_2$: L = $CH_3-C\equiv N$ [1622], py [209, 1400, 1841, 2453], qu *[1425]

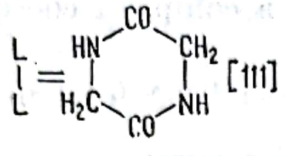
Se pare că pot exista aducţi nitrato-uranilici în care un mol ligand monodentat este apa iar celălalt un ligand organic :

trans-$(ONO_2)_2(UO_2(H_2O)L$: L = $O=C(NH_2)_2$ (+ 3 sau 4 moli L în reţea) [1917], py [209, 1400, 2453], pyr (+$9H_2O$ în reţea [2074], qu [2453], α-CH_3-qu [2453, 2454]

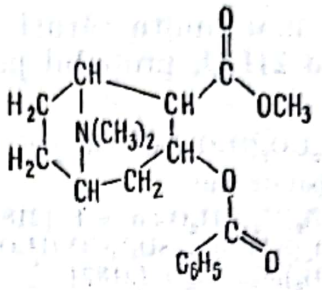
* Compusul cu acest ligand nu s-a putut reproduce [673, 2453, 2454].

O rețea polimeră prin punți de ligand bidentat o poate forma azotatul de uranil la care se adiționează numai un mol de ligand cum este dicetopiperazina sau cocaina, în complecșii :

$$[trans\text{-}(ONO_2)_2UO_2 \leftarrow\!\!- [LL] \dashrightarrow]_n$$



[111] și



[2227]

Deși s-a întreprins un calcul pentru a deduce numărul de stereoizomeri posibili la N.C.=8 pentru bipiramida hexagonală [1559], se pare că cei doi anioni se plasează în poziție vicinală numai cu un ligand bidentat care se coordinează chelatic la uranil cum este etilendiamina în compusul *cis*-$(ONO_2)_2UO_2$en. [3127].

S-au preparat aducți cu 1,10-fenantrolină ai sărurilor mixte azotato-amino-benzoato-uranilice :

$$[ophen]UO_2(O_2NO)(OOC-C_6H_4R) : R=o\text{-}, m\text{-}, p\text{-}NH_2 [2492]$$

S-au obținut chelați de la azotat de uranil cu baze Schiff [1801] probabil cu structură similară.

Acidul ortofosforic și esterii săi formează cu uranilul complecși cu aranjament hexagonal bipiramidal. Astfel s-au identificat complecși cationici și neutri cu acidul ortofosforic și ionii săi monodeprotonați $|[(HO)_2PO(OH)]_3UO_2|^{2\oplus}$ [1899, 1900, 2984, 2985] $[(HO)_2POO]_2UO_2(HO)OP(OH)_2$ [157, 2664] ca și un tris-chelat anionic cu di-*n*-butil-fosfat $|[(n\text{-}C_4H_9O)_2POO]_3UO_2|^{\ominus}$ [1562].

Bis-chelatul neutru coordinează de preferință esterul neutru, care funcționează monodentat și se admite că doi moli ocupă poziția *trans*-planară în inelul hexagonal ecuatorial al uranilului :

$$trans\text{-}[(n\text{-}C_4H_9O)_2POO]_2UO_2[OP(O-n\text{-}C_4H_9)_3]_2 [774, 948].$$

Se pare că în soluții diluate se pot coordina monodentat și doi moli de acid dibutil-fosforic (în soluții concentrate se produce polimerizarea, cum se va arăta mai departe),

$$trans\text{-}[(n\text{-}C_4H_9O)_2(OH)PO]_2UO_2[OOP(O-n\text{-}C_4H_9)_3]_2 [870]$$

Analogi sînt și complecșii fosfato-uranilici cu alți radicali hidrocarbonați, ca acela în care radicalul butil [870] este înlocuit cu radicalul 2-metil-hexil [158].

Este probabil că și anionul difosfat $P_2O_7^{4\ominus}$ poate forma cu uranilul complecși de geometrie similară [3081].

Asemănător cu fosfatul se comportă și *ortovanadatul*. Acidul ortovanadic monodeprotonat formează un tris-chelat anionic, care s-a izolat ca sare de amoniu $|[(HO)_2VOO]_3UO_2|NH_4$ [2087].

Anionul sulfat s-a pus în evidență în tris-chelato-complecși de uranil și de plutonil :

$[(O_2SOO)_3AnO_2]^{4\ominus}$: An = U [93], Pu [1540]

S-au izolat mai multe săruri disulfato-uranilice care cristalizează toate cu cel puțin $2H_2O$, probabil pentru a completa coordinanța uranilului la 6 :

trans-$[(O_2SOO)_2UO_2(H_2O)_2]M^I_2$: M^I = K [84, 2489], Rb, NH_4 [2489], Cs [2188]

Alte săruri preparate sînt :

$[(SO_4)_2UO_2(H_2O)_2]K_2.nH_2O$: n = 1 [2187], n = 2 [2004]
$[(SO_4)UO_2(H_2O)_2]KH$ și $[(SO_4)_3UO_2(H_2O)]K_4.6H_2O$ [2005]
$[(SO_4)_2UO_2(H_2O)_2]Mg.3H_2O$ [2189]

Sulfatul de uranil cristalizează cu uree $SO_4UO_2 \cdot nO{=}C(NH_2)_2$: n = 1 — 4 [1917] și dimetiluree $SO_4UO_2 \cdot 4O = C(NHCH_3)_2$ [766], cîte 4 moli, care ar putea fi coordinați la ionul central asigurînd coordinanța 8 (nu se exclude însă nici posibilitatea unei stări polimere).

S-a preparat și o sare de uranil a acidului *orto-toluen-sulfonic* dihidratată : *trans*-$[o\text{-}CH_3C_6H_4(OSO_2)]_2UO_2(H_2O)_2$ [2121].

Insolubilitatea unui *selenit* de uranil și potasiu $[UO_2(SeO_3)_2K_2]_n$ [2757] dovedește caracterul polimer al anionului, în care uraniul ar putea fi octacoordinat.

S-au preparat și săruri de uranil cu *acidul selenic* :

$[UO_2(SeO_4)_2.2H_2O]2H_2O$ [2002]
$[UO_2(SeO_4)_2.2H_2O]K_2.nH_2O$: n = 1 și 3 [2003]

Anionul *perclorat* formează cu uranilul un tris-chelat similar cu sulfatul : $[(O_2ClOO)_3UO_2]^{\ominus}$ [3062].

Sarea neutră cristalizează cu 6 moli de apă, respectiv de dimetiluree, cu structura probabilă ca și azotatul (v. p. 242) :

$[(ClO_4)_2UO_22L]4L$: L = H_2O [1853], $OC(NHCH_3)_2$ [766]

Cu tributilfosfatul (2 moli) și cu apă (2 moli) percloratul de urani ar fi singurul exemplu de 6 liganzi monodentați implicați în coordinanța hexagonală a uranilului, deoarece percloratul se admite a funcționa și el monodentat :

trans-$[(n\text{-}C_4H_9O)_3PO]_2(H_2O)_2UO_2(OClO_3)_2$ [2753, 2756]

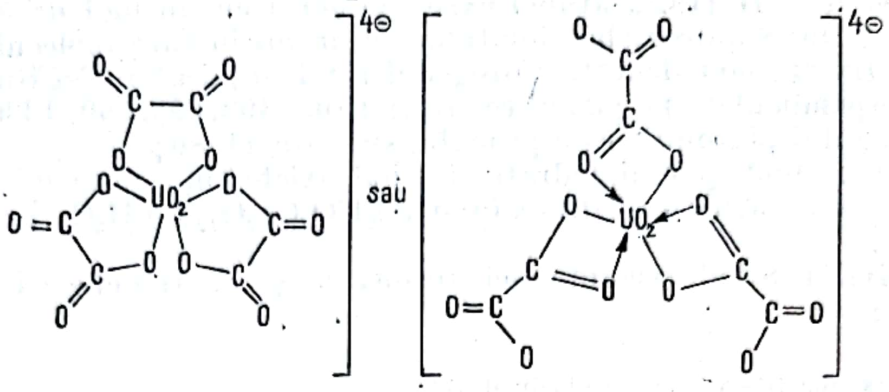
Iodatul de uranil cristalizează cu $2H_2O$ ceea ce pledează pentru coordinanța hexagonal-bipiramidală :

trans-$(OIOO)_2UO_2(H_2O)_2$ [105]

Se cunoaște și un tris-chelato-complex al acestuia în sarea de potasiu trihidratată : $[UO_2(IO_3)_3]K \cdot 3H_2O$ [105, 106].

2.6.1.3. Complecși chelatici cu inele pentaatomice. Inele chelatice pentaatomice în jurul uranilului se închid cu anioni ai acidului oxalic, N-nitrozo-fenil-hidroxilaminei, tropolonei sau 8-hidroxichinolinei și derivaților lor.

Anionul *oxalic*, formează tris-chelato-anioni uranilici care — în lipsa datelor structurale — se pot formula în două feluri :



așa că este inutilă o precizare structurală înainte de a avea la dispoziție datele măsurătorilor. S-au preparat următorii tris-oxalato-uranilați :

$[UO_2(C_2O_4)_3]M^I_4$: M^I = Tl, NH_4 [3258, 3261]
$[UO_2(C_2O_4)_3]Ba_2.7H_2O$ [659]

Anionul bis-oxalato-uranilat [*trans*-$(C_2O_4)_2UO_2(H_2O)_2]^{2\ominus}$ [2741] este supus aceleiași ambiguități de formulare ca și tris-chelatul oxalic.

De la acest anion s-au preparat numeroase săruri cu cationi monovalenți a căror formulă generală este :

$M^I_2[(C_2O_4)_2UO_2(H_2O)_2].nH_2O$: M = Li, n = 2,5 [2537]; M = Na, n = 0 [590], n = 2 [2534, 2536]; M = K, n = 1 [877, 2739] și n = 1,5 [2536]; M = Rb [3259], Cs [3260], Tl [3258] și n = 0; $M = NH_4$, n = 0 și 1 [2299, 2535, 2536]; $M = C_6H_5NH_3$ n = 0 [2740], precum și săruri cu cationi bivalenți de formulă : $M^{II}[(C_2O_4)_2UO_2(H_2O)_2]nH_2O$: M = Sr, n = 2 [659]; M = Ba, n = 3 [659, 2536] și n = 4 [558].

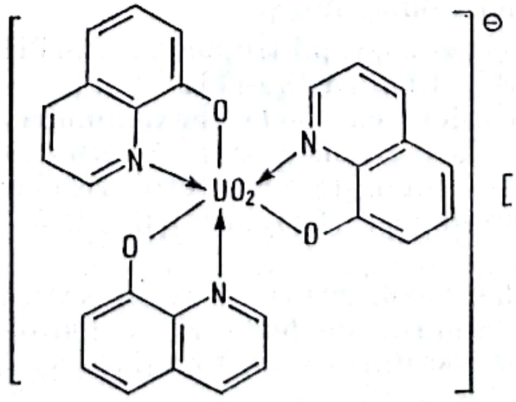
S-au preparat săruri și cu următorii anioni :

$[(H_2O)_2UO_2(OH)_2(C_2O_4)]^{2\ominus}$ [591]
$[UO_2(NCS)_2(C_2O_4)_2]^{4\ominus}$ [1914] ca și sărurile:
$K_2[(C_2O_4)UO_2(H_2O)_2(C_2O_4)UO_2(H_2O)_2(C_2O_4)]$ [2533, 2536]
$BaPuO_2(C_2O_4)_2(H_2O)_2.nH_2O$ n = 4—6 [558]

Oxalatul de uranil formează un aduct cu 2 moli de apă și 2 moli de anilină, $(H_2O)_2UO_2(C_2O_4)(H_2N-C_6H_5)_2$ [1424].

N-Nitrozofenil-hidroxilamina (cupferonul) se coordinează simetric în jurul uranilului închizînd 3 inele chelatice pentaatomice în planul ecuatorial și dînd naștere anionului $[UO_2(cupferon)_3]^{\ominus}$ [1382, 1541, 1542].

Cu acest anion s-au izolat săruri ale cationilor monovalenți $[UO_2(cupferon)_3]M^I$: M^I=Na, K, Rb, Cs, NH_4[1031, 1033, 1382, 1541, 1542, 1931]. Tris-chelat pentaatomic formează 8-hidroxichinolina cu uranilul



[63, 493]

în următoarele săruri : $UO_2(oxinat)_3R$: R = Na [63, 493], H sau K [182], K, NH_4, CH_3-NH_3, $C_6H_5NH_3$, $(CH_3-CH_2)_4N$, $(C_6H_5)_4As$ [493].

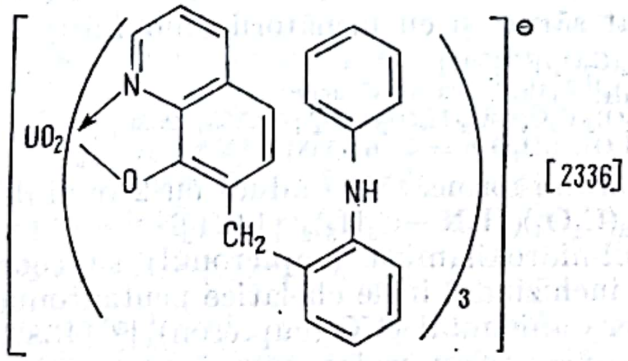
Dacă R = H [182], atunci există aductul cu un mol de 8-hidroxichinolină a bis-8-hidroxichinolinatului de uranil în care molecula adiţională este fixată monodentat, hidrogenul fiind implicat în legături de hidrogen perpendiculare pe planul ecuatorial [63, 493, 695, 990, 1330]. Structura analogului plutonilic este probabil similară [1280].

S-au obţinut şi unii hidraţi ai 8-hidroxichinolinatului de uranil ce ar putea avea structura [*trans*-$(oxinat)_2UO_2(H_2O)_2]\cdot nH_2O$ n = 1 şi 2 [182].

Derivaţii 8-hidroxichinolinei formează şi ei tris-chelaţi anionici, cum sînt :

— tris— (5—sulfonato—8—hidroxichinolinatul) :
[(5—SO_3H—oxinat)$_3UO_2$]$^{\ominus}$ [2476]
— tris —(5,7—dicloro—8—hidroxichinolinatul) :
{[5,7$(Cl)_2$oxinat]$_3UO_2$}$^{\ominus}$ [2044]
— tris— (5,7—dibromo—8—hidroxichinolinatul) :
{[5,7 $(Br)_2$oxinat]$_3UO_2$}$^{\ominus}$ [2044]
— tris— (5,7—diiodo—8—hidroxichinolinatul) :
{[5,7$(I)_2$oxinat]$_3UO_2$}$^{\ominus}$ [2044]
— tris— (5—cloro—7—iodo—8—hidroxichinolinatul) :
{[(5—Cl,7—I—oxinat)$_3UO_2$]}$^{\ominus}$ [2044]
— tris—(2—metil—8—hidroxichinolinatul) :
{[(2—CH_3—oxinat)$_3UO_2$]}$^{\ominus}$ [2337]

—tris-[(7-α-anilinobenzil-8-hidroxichinolinatul] :



[2336]

Este foarte probabil ca, în toţi aceşti complecşi protonaţi, în stare neutră, să existe numai coordinanţă de bipiramidă pentagonală ca şi la complexul cu 8-hidroxichinolina însăşi.

Tropolona (TH) şi α-izopropil-tropolona (α-iTH) se comportă similar : UO_2T_2TH [2361], $UO_2(\alpha\text{-iT})_2\alpha\text{-iTH}$ [867].

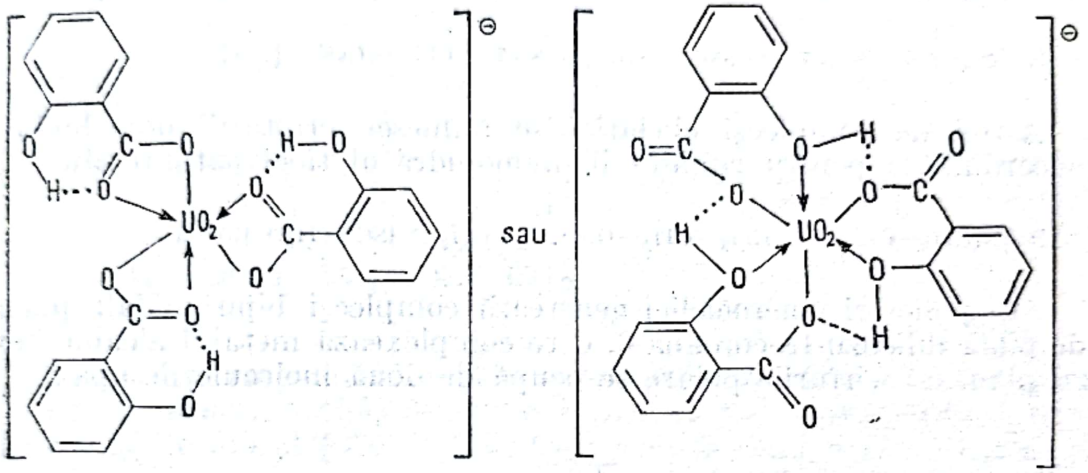
2.6.1.4. Compuşi chelatici cu inele hexaatomice. Liganzi ce pot închide inele chelatice hexaatomice sînt β-ceto-enolaţii şi, probabil, salicilatul. Acetil-acetona cunoaşte următorii tris-chelato-complecşi uranilici, cu uraniu octacoordinat : $[UO_2(acac)_3]R$: R = K, NH_4, CH_3NH_3, $C_6H_5NH_3$, (H) [1233].

Dacă R = H [1233, 2586, 2949] nu avem certitudinea coordinanţei 8, căci este posibilă stabilirea de legături de hidrogen intermoleculare care să producă scăderea coordinanţei cu 1 ca şi în cazul 8-hidroxichinoline i

(v. p. 248). Chelaţi similari formează şi alte β-dicetone, ca tenoil-trifluoroacetona [218, 1591, 3108].

S-au preparat şi hidraţi ai unor β-dicetonaţi [673, 1443, 1591, 2592, 2949] în care 2 moli de apă ocupă probabil o poziţie *trans*-planară între cele două inele hexaatomice ale bis-chelaţilor respectivi.

Anionul *salicilat* are două posibilităţi de coordinare în jurul uranilului cu formare de complex anionic tris-chelatic, şi anume cu închiderea de inele tetraatomice cu atomii carboxilului sau cu participarea oxigenului fenolic realizînd inele hexaatomice :

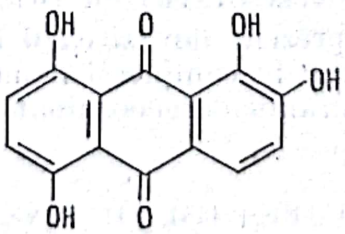


S-au izolat numeroase săruri ale unor asemenea uranil-salicilaţi [3141] cum sînt :

$[UO_2(HOC_6H_4COO)_3]R$: R = K, NH_4, CH_3-NH_3, H [209, 1232, 1856, 2934], $C_6H_5-NH_3$ [209], pyH, Ba/2, $(C_2H_5)_2NH_2$, *o*-, *m*-$CH_3-C_6H_4-NH_3$, $H_2N=C(NH_2)_2$, 2-NH_2-4-$CH_3-C_6H_3-NH_3$ [1232, 1856, 2934].

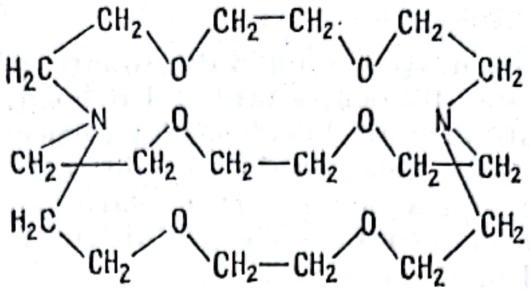
Salicilatul neutru de uranil cristalizează cu 2 moli apă $UO_2(OOC-C_6H_4OH)_2 \cdot 2H_2O$ [720], sau piridină $UO_2(OOC-C_6H_4OH)_2 \cdot 2py$ [209].

Cu chinalizarina



ionul de uranil poate forma în soluţie complecşi cu 3 moli de ligand [2280] existînd trei posibilităţi de coordinare cu închiderea de inele hexaatomice şi una pentru inel pentaatomic.

Complecşi cationici poate forma eterul obţinut din 3 moli etilen-glicol şi 2 moli trietanol-amină într-o geometrie de *bipiramidă hexagonală încreţită*



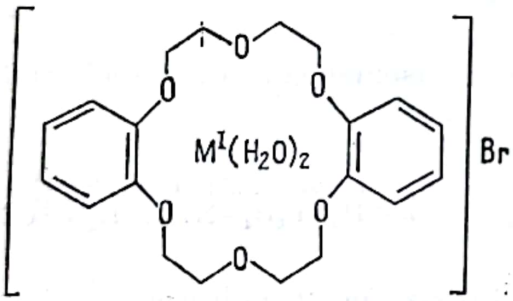
cu cationii următori în ordinea descrescîndă a stabilităţii complexului:

$$Ba^{2\oplus} > Sr^{2\oplus} > K^{\oplus} > Ca^{2\oplus} > Rb^{\oplus} > Na^{\oplus} > Li^{\oplus} > Cs^{\oplus} \quad [784]$$

Astfel de complecşi chelatici se numesc „criptaţi" dovedindu-se, octacoordinanţa pentru rubidiu în monohidratul tiocianatului său

$$[RbN(CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2)_3N]SCN.H_2O \quad [3150]$$

Alţi polieteri macrociclici generează complecşi bipiramidali planari ca de pildă dibenzo-18-coroană-6, care complexează metalul alcalin hexagonal plan, iar vîrfurile polare se ocupă de două molecule de apă:



$M^I = Na$ [3026]
$M^I = K$ [509, 3024]

În sarea de sodiu se disting ioni de sodiu coordinaţi după formula de mai sus (Na_I), iar alţii (Na_{II}) se coordinează la un vîrf al bipiramidei hexagonale cu H_2O şi la celălalt vîrf cu Br.

Nu există pînă în prezent dovezi că 6 liganzi monodentaţi se pot coordina în jurul uranilului în complecşi mononucleari. Totuşi unii compuşi se pot formula cu uraniu octacoordinat ca:

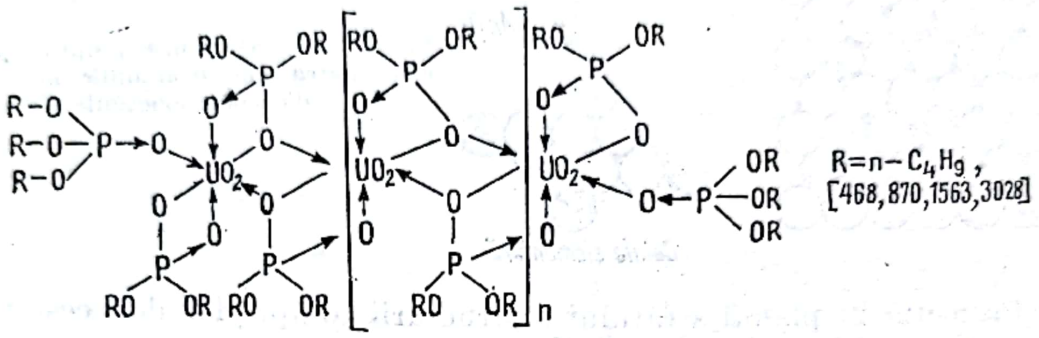
$[UO_2F_6]Rb_4$ [792]
$[UO_2Cl_4(H_2O)_2]R_2$: R = K, Rb [2488], NH_4 [2297, 2488].
$UO_2Cl_2(H_2O)[O=C(NH_2)_2]_3$ [1917]
$UO_2Cl_2[O=C(NHCH_3)_2]_4$ [766]
$UO_2Cl_2(H_2O)_2(p\text{-}C_2H_5O-C_6H_4-NHCOCH_3)_2$ [2454]
$UO_2Cl_2(H_2O)_3$(pyram) [2454]
$[UO_2Br_4(H_2O)_2](NH_4)_2$ [2728]
$UO_2Br_2(p\text{-}C_2H_5O-C_6H_4-NHCOCH_3)_4$ [2454]

Scanned with OKEN Scanner

2.6.2. COMPLECȘI CHELATICI POLINUCLEARI HEXAGONAL-BIPIRAMIDALI

2.6.2.1. Lanțuri polimere. Formează acei complecși de uranil cărora în formula stoechiometrică le-ar reveni coordinanța 4 în planul ecuatorial. Se pare că o asemenea coordinare (octaedrică aproximativ) este nestabilă pentru uranil, acesta este nesaturat coordinativ.

Bis-dibutil-fosfatul de uranil este polimer în lanț la capetele căruia se completează coordinanța cu tributil-fosfat (sau cu acid dibutil-fosforic) :



Bis-chelații se polimerizează și în cazul compușilor cu inele chelatice de 5 sau 6 atomi. Astfel, 8-hidroxichinolinatul de uranil [493] și unii β-dicetonați de uranil [674, 2593, 2644] s-au dovedit a fi înlănțuiți prin polimerizare.

2.6.2.2. Straturi polimere. Asemenea straturi de bipiramide hexagonale plane formează carbonații de actinil : AnO_2CO_3 : An = U [606, 729, 1009], Pu, Am [1794] în care formula de coordinație este $An^{[2+6]}O_2^{[1]}C^{[3]}O_3^{[2+1]}$ și aranjamentul într-un strat este arătat în figura 179.

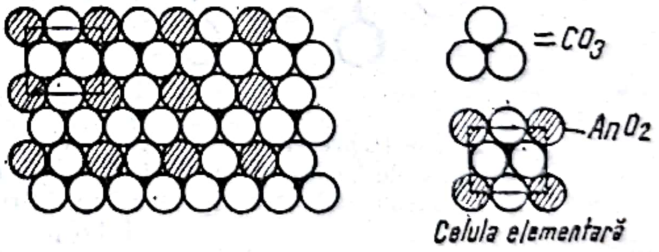


Fig. 179. — Reprezentarea coordinării într-un strat a actinidului din carbonatul de actinil. Structură propusă.

S-au izolat și carbonato-săruri actinilice(I) $KPuO_2CO_3$ și $RbAmO_2CO_3$ [898] în care aranjamentul în straturi este probabil același.

Sărurile bis-carbonato-actinilice(II) preparate sînt : $K_2AnO_2(CO_3)_2$: An = U, Pu, Am [1794] în care există de asemenea straturi de bipiramide hexagonale [898]. Coordinarea reciprocă în anionul polimer este $[U^{[2+6]}O_2^{[1]}(C^{[3]}O_3^{[1+1]})_2]^{2\ominus}$, astfel că motivul aranjamentului în strat trebuie să fie acel redat în figura 180.

O rețea stratificată de bipiramide hexagonale încrețite se realizează în unele fluoruri de actinil AnO_2F_2 : An = U [136], U, Np [3275], Am [122], și în hidroxidul de uranil, forma α : α-$UO_2(OH)_2$ [279, 280, 2962].

Scanned with OKEN Scanner

Aceeaşi reţea stratificată revine unor uranaţi în care metalul bivalent este de asemenea octacoordinat

$CaUO_4$ sau $CaUO_2(O)_2$ [280, 1433, 3276]
$SrUO_4$ sau $SrUO_2(O)_2$ [1433, 3276]
α-$CdUO_4$ sau α-$CdUO_2(O)_2$ [1433]
$M^I_2UO_4$ sau $M^I_2UO_2(O)_2$: M^I = Li [1433, 3276] Na, K [3276]

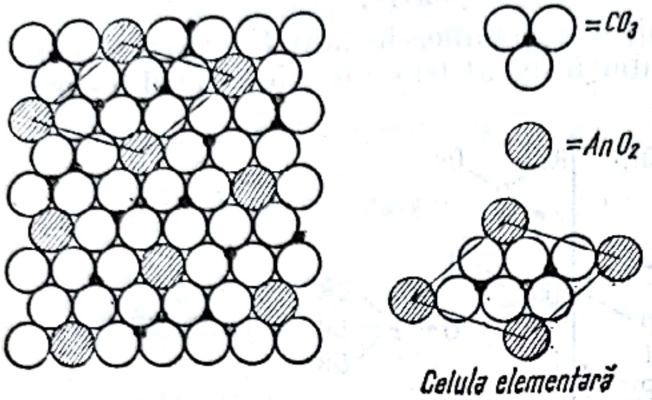


Fig. 180. — Structură propusă pentru coordinarea ionului actinilic în anionul dicarbonatoactinilic.

Proiecţia în planul stratului a structurii compuşilor de acest tip se vede în figura 181.

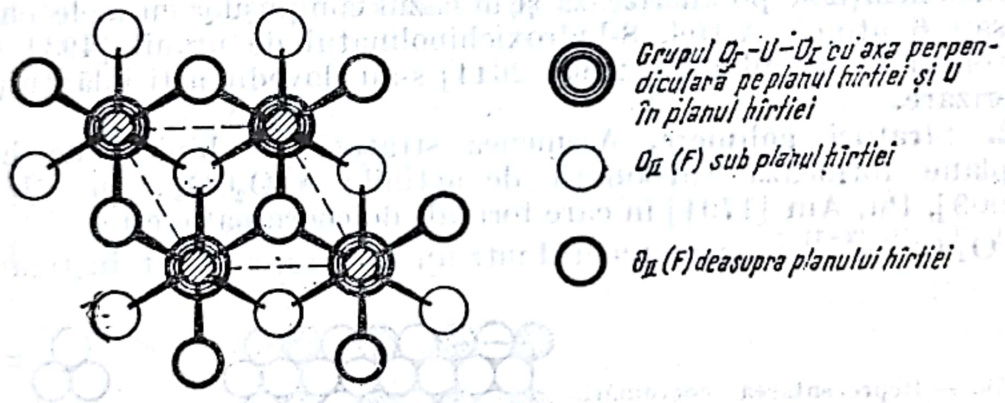


Fig. 181. — Reprezentarea structurii compuşilor UO_2X_2 (X = O, OH sau F) în care inelele haşurate sînt unităţi UO_2 perpendiculare pe planul hîrtiei. Cercurile groase sînt X deasupra şi cele subţiri sînt X dedesubtul planului hîrtiei [3175].

În uranatul de bariu, $BaUO_4$, uraniului îi revine o altă coordinaţie, cea octaedrică deformată [280].

2.6.3. REŢELE TRIDIMENSIONALE CU COORDINARE HEXAGONAL-BIPIRAMIDALĂ

2.6.3.1. Compuşi. O coordinare numai puţin distorsionată de la simetria cubică revine uraniului în trioxidul său, forma α, α-UO_3 [3276]. Comprimarea după o axă ternară a cubului aduce doi atomi de oxigen mai aproape de metal decît ceilalţi 6 aşa cum rezultă şi din figura 182.

Strîns înrudită coordinativ este structura octaoxidului de triuraniu, forma trigonală (la $t > 400°C$), U_3O_8 sau $U(UO_4)_2$ [2776] în care U(VI) este coordinat în formă de bipiramidă hexagonală încreţită iar U(IV), octaedric. Aceeaşi coordinare o are metalul(VI) şi în compuşii: $Na_2O \cdot 13UO_3$ [546], $MO_3 3Ln_2O_3$: M = Mo, W, U, Ln = lantanid [216] ca şi metalele(V) în compuşii: $USbO_5$, USb_3O_{10} [144] şi Nb_3O_7F [3225].

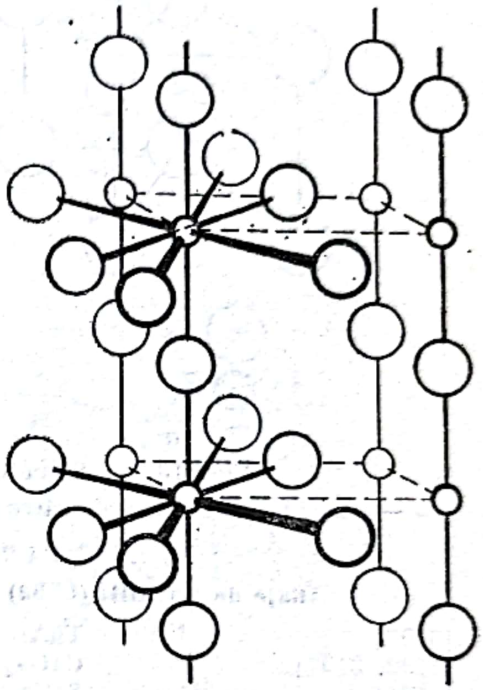


Fig. 182. — Structura α-UO_3.

O reţea îndeaproape înrudită o constituie o oxofluorură complexă de zirconiu $Zr_7O_9F_{10}$ [1369] ca şi o fluorură complexă de bariu şi taliu(III), $(BaTl_6F_{20}]$ [1231].

2.6.3.2. Aliaje. În aliajele de tip AlB_2 găsim o coordinare în formă pe bipiramidă hexagonală plană şi regulată. (*Strukturbericht C* 32). Atomii de bor se organizează într-o reţea hexagonală ca şi atomii de carbon în grafit, iar cei de Al într-o reţea hexagonală simplă, astfel că fiecare atom de Al are opt vecini Al în formă de bipiramidă hexagonală şi 12 vecini B după o prismă hexagonală, iar cei de bor, legaţi fiecare de alţi 3B — sînt în contact cu 6 Al după o prismă trigonală, aşa cum se vede din figura 183.

Formula de coordinaţie pe baza acestei structuri se poate scrie astfel:

$$Al^{[12]}B_2^{[6]}$$

$$\downarrow \quad 1{,}00 \quad \downarrow$$

6Al : 1,26 2Al : 1,36	3B : 0,73

Aliaje de acest tip sînt cuprinse în tabelul 27.

Disiliciura de toriu şi de uraniu prezintă o altă formă tot din clasa *C* 32 (vezi mai departe).

Numeroase aliaje ternare s-au semnalat a avea structura de $CuAl_2$:

LnSiCu : Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Er şi Y [2485]
MGeCu : M = Ba, La — Nd, Sm, Gd — Ho, Tm, Y [2485]
$MSi_{1,33}Cu_{0,67}$: M = Cr, Sr, Y, La — Nd, Sm, Gd — Tm [2485]
$MGe_{1,33}Cu_{0,67}$: M = Ca, Sr, Ba, Y, La — Nd, Sm, Gd — Tm, Cu [2485]

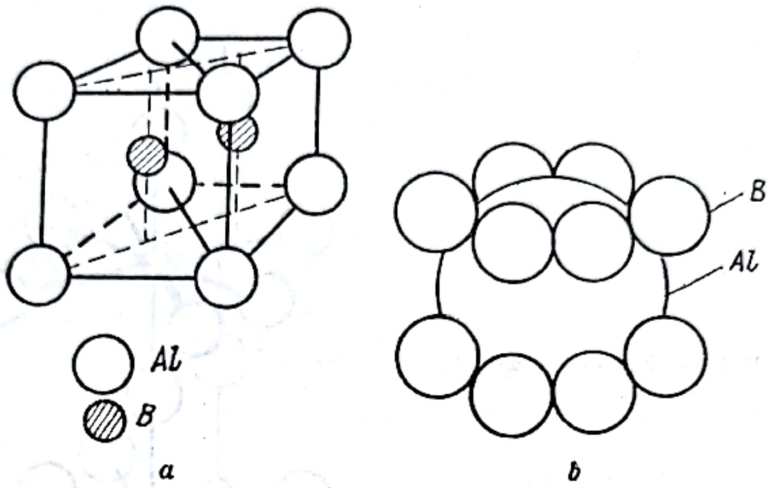


Fig. 183. — Structura aliajului AlB_2.
a — Coordinarea borului de către 6 Al; *b* — Coordinarea Al de cîte 12 B.

TABELUL 27

Aliaje de tip AlB_2 (*C* 32) [1581, 1732, 1948, 2287, 3197]

$ZrBe_2$	[3197]	$ThAl_2$	[1732, 3197]	$ThNi_2$	[3197]
MgB_2	[1732, 3197]	$CaGa_2$	[3197]	$ThCu_2$	[3197]
ScB_2	[1581]	$SrGa_2$	[3197]	$LaCu_2$	[3197]
YB_2	[1581]	$BaGa_2$	[3197]	$NaHg_2$	[3197]
UB_2	[1581, 3197]	YGa_2	[3197]	$LaHg_2$	[3197]
TiB_2	[1581, 1732, 3197]	$LaGa_2$	[1732, 3197]	UHg_2	[3197]
ZrB_2	[1581, 3197]	$CeGa_2$	[3197]	Pu_2Si_3	[3197]
HfB_2	[3197]	$PrGa_2$	[3197]	Pu_2Ge_3	[3197]
VB_2	[1581, 1732, 3197]	$NdGa_2$	[3197]	$ThSi_2$	(?) [3197]
NbB_2	[1581, 3197]	$SmGa_2$	[3197]	USi_2	[3197, 1732]
TaB_2	[1581, 3197]	$GdGa_2$	[3197]		
CrB_2	[1581, 1732, 3197]	$TbGa_2$	[3197]		
MoB_2	[1581, 3197]	$DyGa_2$	[3197]		
WB_2	[1581, 3197]	$HoGa_2$	[3197]		
AlB_2	[1581, 1732, 3197]	$ErGa_2$	[3197]		

2.6.4. REŢELE DE TIP PIROCLOR

Se cunosc două structuri în care atomii metalici sînt hexa- şi octa-coordinaţi, cu formula generală $A_2^{[8]}B_2^{[6]}C_7^{[4]}$ şi diferă după cum atomii C se găsesc incluşi în reţea. Într-adevăr putem scrie două formule de coordinaţie mai detaliate:

(I) $A_2^{[8]}B_2^{[6]}C_5^{[2+2]}C_2^{[3+1]}$ şi (II) $A_2^{[8]}B_2^{[6]}C_6^{[2+2]}C^{[4+0]}$

Formula **I** ne informează că toţi atomii C aparţin coordinativ atît la atomii A cît şi la B, pe cînd în formula **II** se observă că un atom C este tetracoordinat numai la atomii A ai reţelei. Dacă acest atom lipseşte, se schimbă doar coordinanţa atomilor A de la 8 la 6 fără ca reţeaua

să-şi modifice structura sau parametrii săi. În acest caz formula de coordinaţie devine : (III) $A_2^{[6]}B_2^{[6]}C_6^{[2+2]}$.

Cele două structuri sînt reprezentate în figura 184 în care grupele B_2C_7 corespund înlănţuirilor octaedrice ale formulei I, denumită structură de weberită după mineralul Na_2MgAlF_7, şi grupele B_2C_6 arată înlănţuirea octaedrilor după formula **II** respectiv **III**, care este structura de piroclor propriu-zisă, $NaCaNb_2O_6F$.

După cum se vede din schema de înlănţuire a octaedrilor din weberită, magneziul are toţi atomii de F comuni cu octaedrii AlF_6. Aceştia însă au comuni numai 4 F cu octaedrii MgF_6, astfel că formulele de coordinaţie se pot scrie : $Mg^{[6]}F_{6/2}^{[1+1]}Al^{[6]}F_{4/2}^{[1+1]}F_2^{[1]}$ sau $Mg^{[6]}Al^{[6]}F_5^{[1+1]}F_2^{[1]}$ sau complet $Na_2^{[8]}Mg^{[6]}Al^{[6]}F_5^{[2+1+1]}F_2^{[3+0+1]}$.

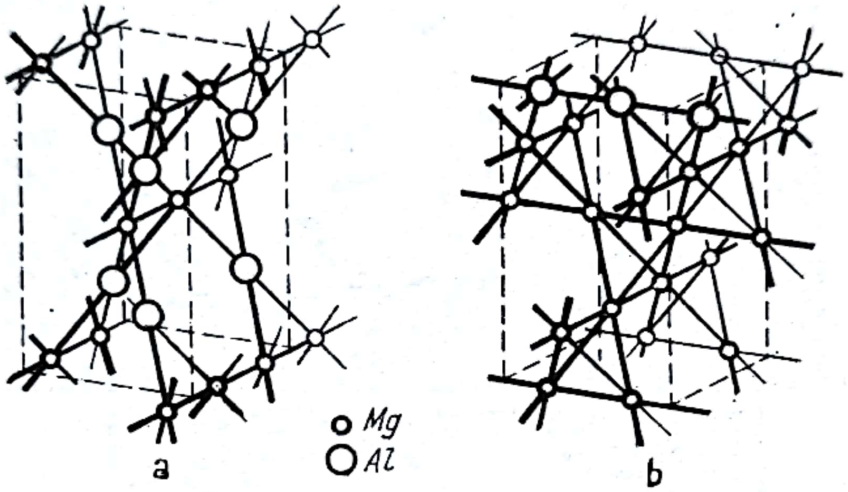


Fig. 184. — *a* — Înlănţuirile grupelor B_2C_7 din Weberită $MgAlF_7$; *b* — Înlănţuirea octaedrilor din grupele B_2C_6 din piroclor Nb_2O_6.

Într-o nouă descriere a structurii piroclorului, formulat în general $A_2B_2X_6X$ [2245] reţeaua este considerată ca formată prin întrepătrunderea a două reţele mai simple : una de tip cristobalită, ca în Cu_2O care este formată de substructura A_2X' şi cea de a doua B_2X_6 cu aranjament tetraedric al atomilor B, coordinaţi octaedric, cum se vede în figura 185*b*. Ca exemplu se aduce un piroclor nou sintetizat $Cd_2Nb_2O_6S$ [2245] care poate fi descris ca fiind rezultatul întrepătrunderii reţelelor Cd_2S şi Nb_2O_6.

În ce priveşte geometria de coordinare a Na, ea este descrisă ca fiind 4+4 sau 2+4+2, *proprie dodecaedrului* [520]. Alte substanţe cu această structură sînt „pirostibiaţii"

$M_2^{II}Sb_2O_7$: M^{II} = Ca, Sr, Cd [521].

Octacoordinanţa metalului în piroclor este descrisă ca fiind 6+2 vecini mai apropiaţi [290, 1353, 2809, 3219], ceea ce înseamnă coordinaţie *„octaedrică+2" sau de bipiramidă hexagonală încreţită*. Cei 6 vecini provin din grupele B_2C_6, pe cînd ceilalţi doi de la atomul de C care completează coordinanţa metalului la 8. Poziţiile octaedrilor B_2C_6 cu vîrfurile comune se văd în figura 185.

Se cunosc numeroase substanţe cu reţeaua piroclorului cu metale octacoordinate, naturale [1849, 2222, 2921] sau sintetice. Asemenea

substanţe sînt :

$La_2Ce_2O_7$ [431]

$M'MU_2O_6F$: M' = Na, K, Rb, Tl, M = Sr, Ba, Pb [1556]

$M_2U_2O_7$: M = Ba [1557], Cd [1588]

$Ln_2Ti_2O_7$: Ln = Ln, Y [435, 1617, 2354, 2551], Sc [435], Sm, Gd, Dy, Yb, Y [342 *), 2427], Y [250], Sm — Lu, Y [430], La, Sm — Lu, Y [1618]; Ln = $Sm_{1-x}La_x$ (x = 0,1 şi 0,2) [1618]; Ln = $Lu_{1-x}Sc_x$ (x = 0,2, 0,4, 0,6 şi 0,8) [1618];
Ln = HoY, NdYb, $Y_{0,9}Ga_{0,1}$, $Y_{1-x}In_x$ (x = 0,2 — 0,8), $Y_{1-x}Cr_x$ (x = 0,2, 0,4), $Y_{1-x}Bi_x$ (x = 0,2, 0,4 — 0,6, 0,8) [1618]

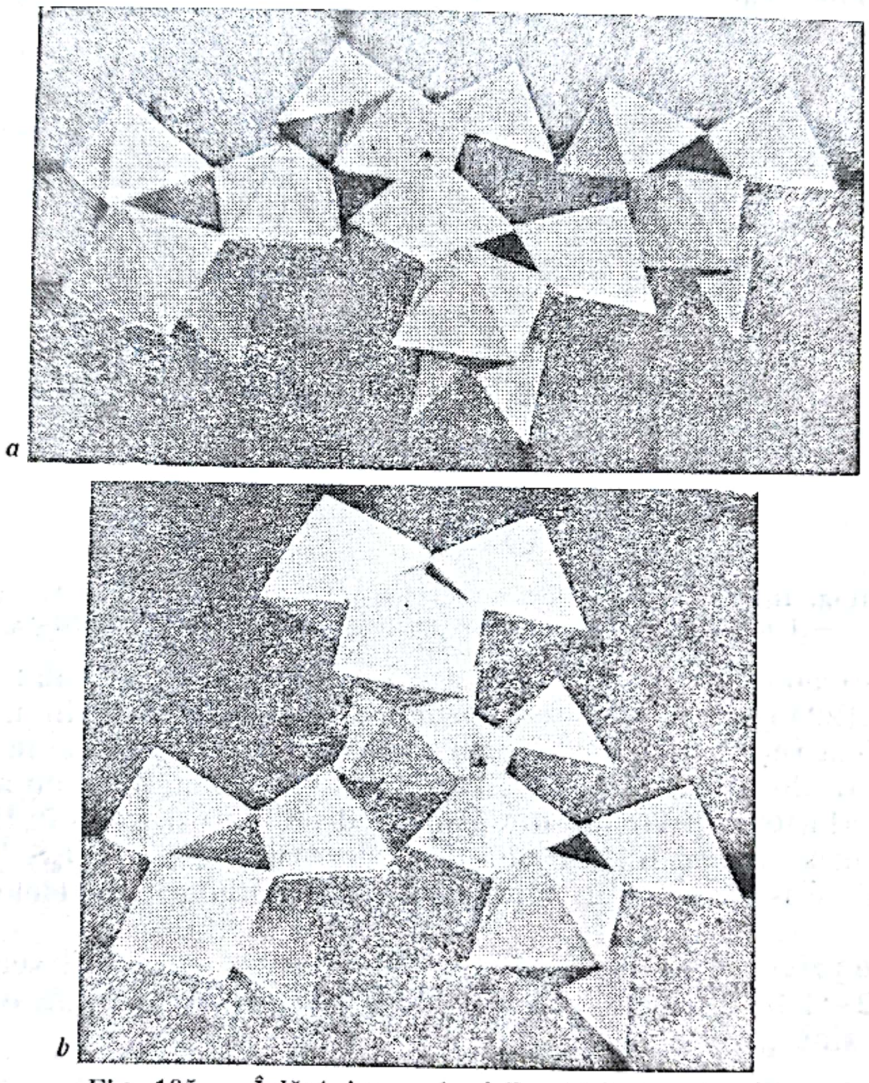


Fig. 185. — Înlănţuirea octaedrilor B_2C_6 în piroclor.

a — Patru grupări tetraedrice de octaedri într-un strat; *b* — Idem în două straturi.

$M_2Ti_2O_5F_2$: M = Cd [1716], Pb [391]

$Ln_2Zr_2O_7$: Ln = Ln, Y [2354, 2551], La [761, 923, 2250, 2427], Ce [923, 2250], Pr [2251], Nd [923, 2250, 2427], Sm ($t \leq 2200°C$) [2250, 2427], Eu [2250], Gd ($t < 1550°$) [2250, 2427].

* La presiune de 54 kbari şi 1390° piroclorul cubic $Sm_2Ti_2O_7$ se transformă într-o formă monoclinică similară cu aceea a $Ln_2Ti_2O_7$ (Ln = La—Nd) existentă la presiune ordinară. Transformarea are loc deoarece volumul celulei monoclinice este mai mic decît al celei cubice.

$M^{II}Nb_2O_7$: M^{II} = Cd [521, 1354, 1503, 1716, 2709], Hg [2422, 2809]

$NaCaNb_2O_6F$: [2512]

$Sm_2M^{III}NbO_7$: M^{III} = Sc, In, Eu — Lu (rețele ortorombice) [222]

$Cd_2M^{IV}NbO_6F$: M^{IV} = Ti, Ge, Sn (Zr, Hf) [1702]

$Cd_{2-x}Zn_x\ Nb_2O_6S$ $0 \leqslant x \leqslant 1{,}6$ [2049]

$Cd_2Nb_2O_{7-x}S_x$ $0 \leqslant x \leqslant 1$ [2049]

[PbLa][TiNb]O_7 [263]

$M^{II}M^{III}M^{IV}M^{V}O_7$: M^{II} = Ca, Sr, Ba, Cd, Pb, M^{III} = La, Sm, Bi, M^{V} = Nb, Ta, M^{IV} = Ti, Zr, Hf, Sn [264]

$Ca_3Ti_3Nb_2O_{14}$ (= $Ca_3TiTi_2Nb_2O_7$?) [1508]

$(Na,U)_{2-x}Nb_2O_{7-y}$ [592]

$Cd_2Nb_{2-2x}M^{IV}_{2x}O_{7-2x}F_{2x}$: M^{IV} = Ge, Sn, $0 \leqslant x \leqslant 0{,}5$; Zr, $0{,}25 \leqslant x \leqslant 0{,}55$ [528]

$Na_2TiNbO_4F_3$, $NaSnTiNbO_5F_2$ și Sn_2TiNbO_6F [2028]
La_3NbO_7 [2983]

Soluții solide : $(1 - x)La_3NbO_7 + (x)Sm_3NbO_7$; $x \leqslant 0{,}8$ [2983]

$AgMWO_6 \cdot H_2O$: M = Nb, Ta [1198]

$M^{II}_2Ta_2O_7$: M^{II} = Ca [521, 527], Cd [521, 1503, 2709], Hg [2422, 2809]

$Bi_2Ta_2O_6F$ [3162]

Ln_3TaO_7 : Ln = Sm — Lu, Y [2505]

$Pb_{2-\alpha}(Ti, Ta)_2O_{7-\beta}$; $\beta \leqslant 1$ [769, 770]

$Pb_{2-\alpha}M_2O_{7-\alpha}$; M = Ti sau Ta [769]

$Pb_{1,50}Ta_2O_{6,50}$ [769]

$Pb_2(Ti,Ta)O_{6,50}$ [769]

$Pb_{1,20}(Ti_{0,40}Ta_{1,60})O_6$ [769]

$Pb_{1,75}(Ti,Ta)O_{6,25}$ [769]

$Pb_2\ (Ti_{0,667}\ Ta_{1,333})O_{6,667}$ [769]

$NaMTiWO_6F$: M = Ca, Sn, Pb [2028]

M_2TiWO_7 : M = Sn, Pb, Cd [2028]

$Cd_2Re_2O_7$ [290]

$Ln_2Ru_2O_7$: Ln = lantanid, Y [290], Yb [1353]

(65 kbari) $Ln_2Pd_2O_7$ și (3 kbari) $Ln_2Pt_2O_7$: Ln = lantanid, In [2808]

(20—60 kbari și 800—1600°C) $M^{III}_2Pt_2O_7$: M^{III} = Ce — Nd, Sm — Lu, Sc, Y, In [1351], Tl [1351, 1353]

$Pb_2Pt_2O_7$ [1355]

$M_2Ge_2O_7$: M = Sc, Y, Er [1618]

$Sm_2(Ge_xTi_{1-x})_2O_7$: x = 0,2 și 0,3 [1618]

$Er_2(Ge_xTi_{1-x})_2O_7$: x = 0,2, 0,4 și 0,6 [1618]

Scanned with OKEN Scanner

$Y_2(Ge_xTi_{1-x})_2O_7$: x = 0,1, 0,2, 0,3 și 0,6 [1618]

(65 kbari și 900—1250°C) $M^{III}_2G^{IV}_{e_2}O_7$: M^{III} = Sc, Y, Gd, Dy — Lu, In, Tl [2735]

$Ln_2Sn_2O_7$: Ln = Ln, Y [3219], Y [1353], La, Pr, Nd, Sm — Lu, Y [432]

$(Yb_{1-x}Sc_x)_2Sn_2O_7$, $(Y_{1-x}M_x)_2Sn_2O_7$: M = In, Bi [432]

$Pb_2Sn_2O_6 \cdot xH_2O$: x = 0,7 ± 0,1 [2090]

$MM'SnTiO_7$: MM' = HoHo, NdNd, YHo [432]

$Y_2(Sn_{1-x}Ti_x)_2O_7$ și $La_2(Sn_{1-x}Ti_x)_2O_7$ [432]

$Ln_2Pb^{IV}_2O_7$: Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd [2810]

$NaCaSb_2O_6(OH)$ [3308]

$Ca_2Sb_2O_7$ [3018]

$M^{II}_2Sb_{2-2x}M^{IV}_{2x}O_{7-x}F_x$: M^{II} = Cd, Pb, M^{IV} = Ti ($x \leqslant 1$), Zr, Hf ($x \leqslant 0,6$), Ge, Sn ($x \leqslant 0,55$) [2049]

Cd_2SbHfO_6F [2049]

$3Ln_2O_3 \cdot Sb_2O_5$: Ln = Nd, Sm, Eu — Yb [2151]

$Cd_2Sb_2O_7$ [2048]

$Hg_2Sb_2O_7$ [2809]

$Pb_2Sb_2O_7$ [521, 2048]

$NaSb^{III}Sb^{V}_2O_7$ [3018]

$Sb^{III}Sb^{V}_2O_6(OH)$ sau $Sb_3O_6(OH)$ [788]

$Sb_2O_{4,35} \cong Sb_6O_{13} = Sb^{III}Sb^{V}_2O_6O_{0,5}$ ce corespunde mai exact oxidului Sb_2O_4 [2887]

Ln_2FeSbO_7 ; Ln = Sm — Lu, Y [430]

În natură se găsesc adesea soluții solide complexe cu structura piroclorului, $Na_xMg_xAl_{2-x}(F,OH)_6 \cdot H_2O$ [521, 2222]. Formula generală a unor asemenea compuși se dă astfel :

$X_2Z_2(O,OH,F)_7$ [1849, 2222]

De pildă X = Ca, Na și Z = Sb, Ti [1849]. Alte soluții solide conțin în grupul Z_2O_7 niobiu și tantal iar X=Na, Ca, Mn, Fe, Pb [2921]. Dacă Z este Sb atunci X = Na, K, Ca, Y, Ce, Th, U, Fe [2921], iar dacă Z_2O_7 este $Sb_2O_6(OH)$ atunci X = Ca, Pb, Sb [2921].

S-au sintetizat numeroși halogeno-complecși cu structura piroclorului :

$KNiCrF_6 \cdot H_2O$ [150]

$NaCaM^{II}_2F_7$; M^{II} = Mn, Co, Ni [1230]

$NaCdM^{II}_2F_7$; M^{II} = Mg, Mn, Ni, Cu, Zn [1230]

Scanned with OKEN Scanner

Următoarele halogenuri complexe au rețeaua weberitei:

$Na_2MgM^{III}F_7$: M^{III} = Al [1230], Sc, V, Cr, Fe, Ga, In [578]

$Na_2M^{II}CrF_7$: M^{II} = Co, Ni, Zn și $Na_2M^{II}FeF_7$: M^{II} = Ni, Cu [1230] ca și unele oxo-fluoruri, de pildă $Na_2TiWO_5F_2$ [2028].

Numeroase sînt combinațiile de piroclor în care lipsește cel de-al 7-lea atom metalic din rețea. Cele mai simple din punctul de vedere al compoziției sînt:

$M^I_2Sb_2O_6$ sau M^ISbO_3 : M^I = Na [2663, 3162], Ag [3162]

$RbTiWO_5F$ [2028]

În general însă asemenea structuri au o compoziție mai complexă [2166, 2167, 2420] sau sînt soluții solide [768, 2461].

Unele substanțe cu formulă stoechiometrică analoagă, deși au metalul octacoordinat, elementului partener îi revine coordinanța 4-tetraedrică. Așa sînt, de pildă, α-pirofosfații de Ca și Sr:

$\alpha M^{II}_2P_2O_7$: M^{II} = Ca, Sr [530]

2.6.5. ALTE STRUCTURI CE CONȚIN COORDINARE HEXAGONAL-BIPIRAMIDALĂ

Unele oxo-fluoruri de lantanide au o rețea de *CaF_2 distorsionată romboedric*, ceea ce aduce cu sine coordinarea hexagonal-bipiramidală încrețită ca în substanțele următoare:

LnOF : Ln = Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb [3281]

Aceeași simetrie de coordinare revine azotului în azotura de litiu Li_3N [3317]. În asemenea compuși doi vecini sînt mai apropiați decît ceilalți 6 (de pildă 2Li la 1,94 Å și 6Li la 2,11 Å). În schimb, în triseleniura de zirconiu, $ZrSe_3$ e invers [6Se la 2,73—2,75 Å și 2Se la 2,78Å] [1678].

Bipiramida hexagonală alungită este forma de coordinare și în disiliciura de stronțiu, pentru Sr, $SrSi_2$ [1475] ca și în *compușii intermetalici de tip NiAs*, în care As este coordinat prismatic trigonal de 6 Ni, Ni avînd 6 vecini As — octaedric și 2Ni care bipiramidează octaedrul pe două fețe opuse.

În oxizii micști următori unul din metale este coordinat octaedric cu oxigen, iar cu Pd și Pt au un anturaj bipiramidal hexagonal: $CuFeO_2$, $PdCrO_2$ și $PtCoO_2$ [2736].

O serie de complecși molibdeno-uranilici conțin uraniul cu coordinare hexagonal-bipiramidală [1861, 2100, 2137, 2232].

2.7. „ANTI"-BIPIRAMIDA HEXAGONALĂ CA POLIEDRU DE OCTACOORDINARE

Bipiramida hexagonală formată din 6 muchii l, în hexagonul ecuatorial și 12 muchii $l\sqrt{2}$ — așa cum o întîlnim într-o rețea hexagonală simplă — are o remarcabilă proprietate : dacă este secționată de un plan ce trece prin cele două vîrfuri ale bipiramidei hexagonale și alte două vîrfuri opuse din planul ecuatorial, atunci în acest plan se cuprind 4 muchii egale cu $l\sqrt{2}$ ce conturează un pătrat (există 3 asemenea planuri pentru

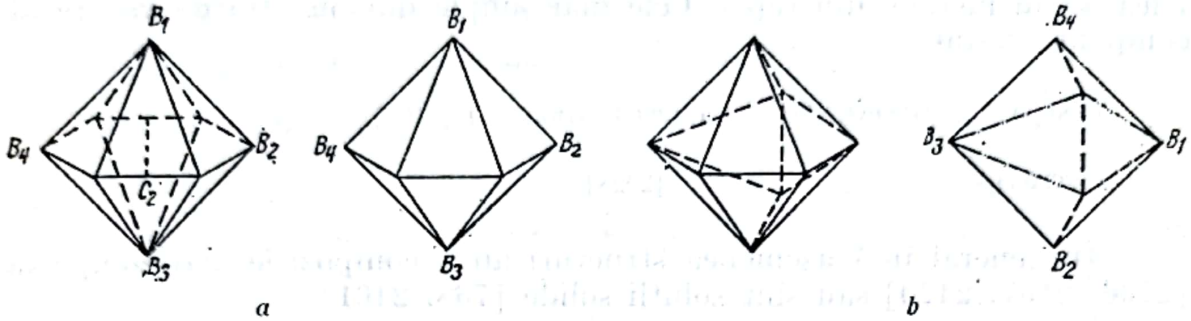


Fig. 186. — Bipiramida hexagonală și „anti" forma ei.
a — Conturul $B_1B_2B_3B_4$ este un pătrat astfel că rotirea după C_2 a jumătății posterioare cu 90° în sensul acelor de ceas aduce pe B_4 în B_1, B_1 în B_2 etc. ; *b* — „Anti" — forma rezultată în urma rotirii. Se arată schematic pozițiile neschimbate ale vîrfurilor jumătății din față (stînga) și după rotire pozițiile vîrfurilor de spate.

acest poliedru). Dacă acum rotim cu 90° una din cele două jumătăți egale, în jurul axei binare perpendiculare pe acest plan, obținem „anti" forma bipiramidei hexagonale așa cum se vede în figura 186.

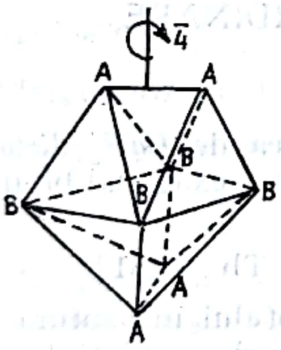


Fig. 187. — „Anti"-bipiramida hexagonală ca și un dodecaedru trigonal isoscel. Muchiile *a* și *m* sînt egale cu l și cele *b* și *g* egale cu $l\sqrt{2}$.

Simetria acestui poliedru este D_{2d}, aceeași ca și a dodecaedrului echilateral. Axa de rotire C_2 devine axa principală $\bar{4}$ (fig. 187).

Un asemenea poliedru de coordinare întîlnim în rețelele de tip $ThSi_2$. Într-o asemenea rețea, atomii de Si constituie o rețea tridimensională de tip grafit (fiecare atom de Si fiind vecin cu alții 3, la vîrfurile unui triunghi echilateral) iar atomii de Th sînt coordinați cu 8 Th vecini după o „anti"-bipiramidă hexagonală. Aceste două rețele întrepătrunse asigură siliciului coordinanța 6-trigonal prismatică cu Th și toriului coordinanța 12 cu Si, în formă de prismă pătratică+4 după cum rezultă din figura 188.

Formula de coordinație și rețelele omogene de Th și Si se arată în figura 189.

$$\underset{\downarrow}{\text{Th}}\ {}^{[12]}\text{Si}_2^{[6]}\ \underset{\downarrow}{}$$

1,00

8Th : 1,31	3Si : 0,76

Asemenea rețea este proprie unor disiliciuri de lantanide $LnSi_2$: Ln = La, Ce, Pr, Nd [407, 1732, 2313] și de actinide $AnSi_2$: An = Th, U*, Np, Pu [1732], de pildă.

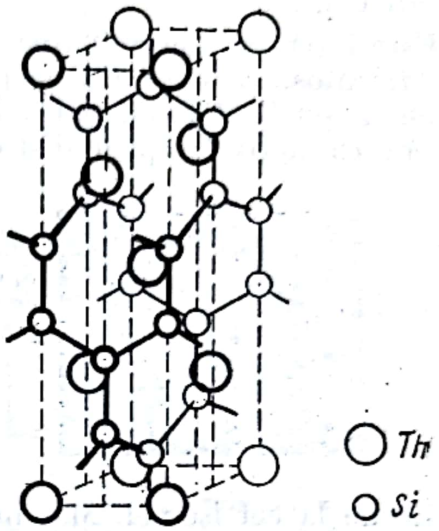


Fig. 188. — Rețeaua de tip $ThSi_2$ (cercurile mari fiind atomii de toriu) [1732]

Alte lantanide prezintă disiliciuri în rețea de $ThSi_2$ distorsionată [407, 2313].

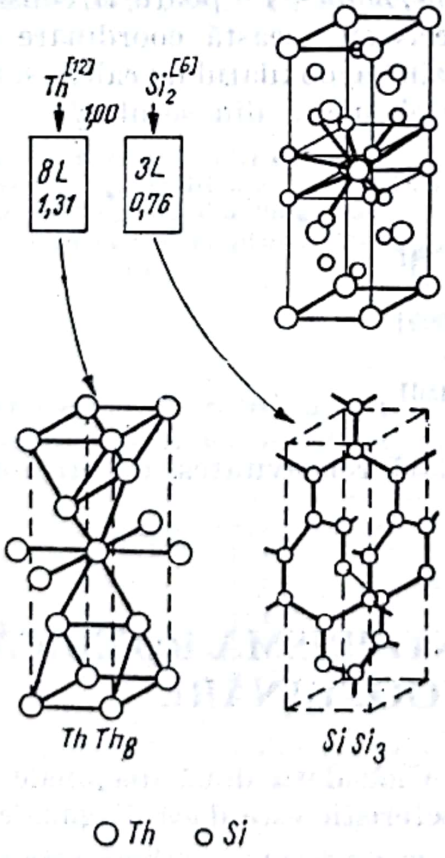


Fig. 189. — Rețelele omogene din $ThSi_2$. Se observă coordinanța Th central din celula elementară. La suprafețele bazale se observă cîte 6 Th în formă de prismă trigonală echilaterală cu fețe laterale pătrate. Cele două prisme sînt răsucite una față de alta cu 90° astfel că la repetarea celulei elementare după axa *Oz* rezultă „antiprisme rombice". Se mai observă că triunghiul de coordinare Si dintr-un strat de Si este perpendicular pe planul triunghiurilor atomilor din straturi vecine [1735].

* Forma α.

Se cunosc și digermaniuri de această structură : MGe_2 : M = Pr, Pu [1732].

Această clasă de structuri face parte din sistemul tetragonal (*Strukturbericht* C_c).

Este interesant de remarcat că dodecaedrul distorsionat de simetrie S_4 din tetrafosfura de toriu se poate considera ca o „anti"-bipiramidă hexagonală puțin distorsionată. Prin urmare, acel dodecaedru se poate considera ca derivînd prin distorsionare, fie de la dodecaedrul echilateral, fie de la cel isoscel. Mai mult, același dodecaedru poate fi privit și ca poliedru de coordinare descris ca un pentagon ecuatorial „aproape plan" cu un punct de coordinare deasupra și altele două dedesubtul planului ecuatorial, după cum se vede în figura 190.

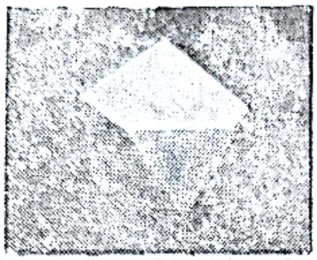


Fig. 190. — Dodecaedrul de simetrie S_4 cu 3 vîrfuri *A* și 2 vîrfuri *B* apropiate de un plan ecuatorial cu un vîrf *B* deasupra și alții *B* și *A* dedesubtul acestui plan.

Prin urmare și „*bipiramida pentagonală+1*" poate fi considerată ca un dodecaedru deformat. S-au descris cu această coordinare calciul din malatul de calciu dihidratat, dihidrazin-carboxilatul de calciu și metale din tetrakis-dietilditio-carbamații unor elemente din seriile *f*.

$Ca(C_4H_4O_5)2H_2O$	[403]
$(H_2N-NHCO_2)_2Ca$	[398]
$(H_2N-NHCO_2)_2Ca \cdot H_2O$	[399]
$M[S_2CN(C_2H_5)_2]_4$: M = Pm, Np, Pu	[456]

Aceste exemple subliniază încă odată relativitatea alegerii formelor de referință pentru coordinare.

2.8. PRISMA ROMBICĂ ȘI ANTIPRISMA ROMBICĂ CA POLIEDRI DE OCTACOORDINARE

Deformarea rombică a cubului are loc dacă două diagonale coplanare de pe fețe opuse se scurtează. Caracteristic este dacă diagonalele respective de lungime $l\sqrt{2}$ devin l, în care caz prisma rombică este constituită din două prisme trigonale cu o față pătratică comună. Această deformare se vede din figura 191.

Octacoordinanța după o prismă rombică s-a găsit în unele hexafluoruri complexe de tip γ-Na_2UF_6, ca γ-$Na_2M^{IV}F_6$: M^{IV} = Sn, U etc. [1299]. Forma γ a sării de uraniu este redată prin proiecția celulei elementare în figura 192.

Coordinare similară pare să revină cesiului, calciului și taliului(I) în compușii :

$CsEO_4$: E = Tc, Re, I [812], $Ca_{12}Be_{17}O_{29}$ [1268], $Tl[SC(NH_2)_2]_4ClO_4$ [354].

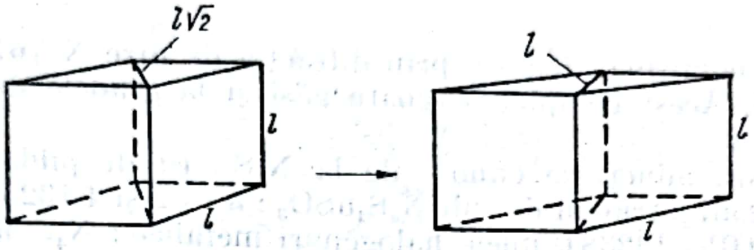


Fig. 191. — Deformarea rombică a cubului pînă la o prismă rombică alcătuită din 2 prisme trigonale cu fețe laterale pătratice, inclusiv fața comună.

Dacă se rotește una din prismele trigonale cu 90° în jurul axei binare comune rezultă „antiprisma rombică", cum se arată în figura 193.

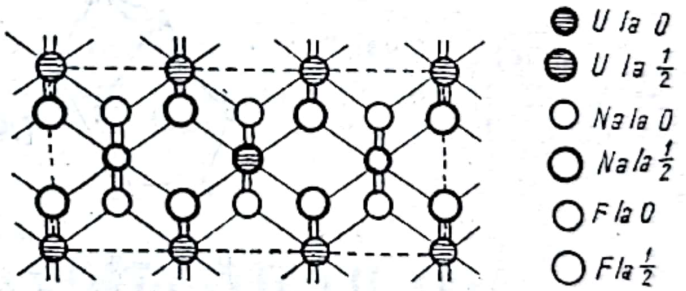


Fig. 192. — Proiecția celulei elementare a γ-Na_2UF_6. Înălțimile ionilor sînt date în fracțiuni din lungimea axei *b* perpendiculare pe planul hîrtiei.

O asemenea formă nu s-a găsit încă pentru un generator de complex octacoordinat dar ea se întîlnește în $ThSi_2$ pentru cîte 8 Th (v. p. 261 fig.

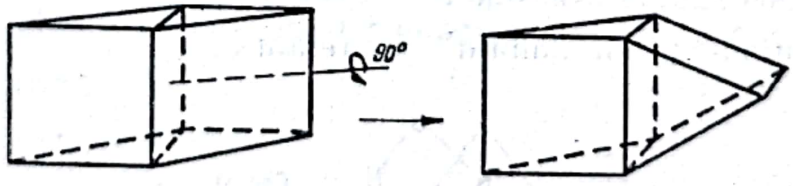
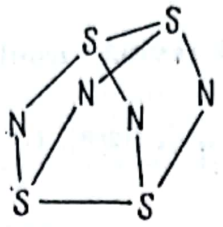


Fig. 193. — Rotirea uneia din prismele trigonale cu 90° în jurul axei ce trece prin fața pătratică comună.

189) și în numeroase combinații de tip cușcă. Una din combinațiile cele mai cunoscute cu această structură este tetrasulfura de tetraazot [52, 99, 994, 995, 1177, 1178, 1847, 1853, 2055, 2568, 2628, 2839] în care atomii

de azot ocupă planul ecuatorial, al feţelor comune ale celor două prisme trigonale alipite :



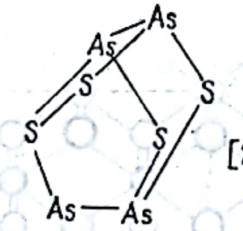
[3041]

aşa cum s-a confirmat aceasta prin difracţia de raze X [614] şi de electroni [1821]. Acest compus se poate găsi şi la gradele de oxidare 2+ şi 2— [1104].

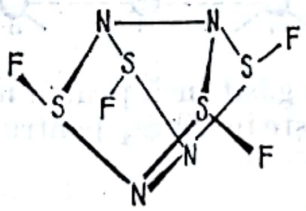
Numeroşi aducţi se cunosc de la N_4S_4, ca de pildă cu amoniac $N_4S_4 2NH_3$ [2567], trioxid de sulf $N_4S_4 nSO_3$: n = 2 şi 4 [3238], trifluorură de bor $N_4S_4 4BF_3$ [3238], unele halogenuri metalice : $N_4S_4MCl_4$: M = Ti, Sn, $N_4S_4 . SbCl_5$ [3238], $(N_4S_4)_2 . SnBr_4$ [195] şi carbonili metalici ca $N_4S_4 . Fe(CO)$ şi $N_4S_4 . Co_2(CO)$ [464].

Structură analoagă cu S_4N_4 are şi tetraseleniura de tetraazot : Se_4N_4 [1474, 2908].

Se cunosc cuşti similare în care atomii de sulf ocupă cele 4 poziţii în pătratul ecuatorial, cum sînt realgarul şi aductul cu 4 F al S_4N_4 :

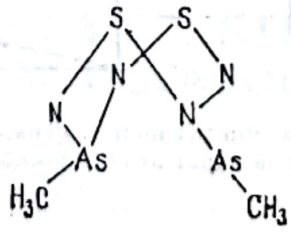


[2497]



[709, 1106]

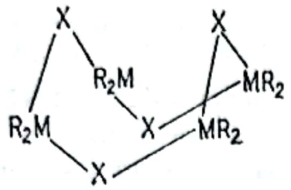
S-a obţinut şi un „hibrid" interesant :



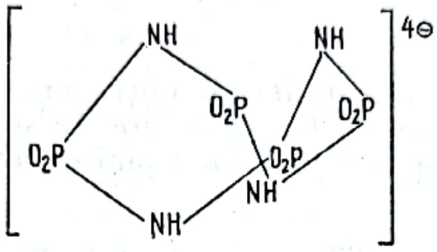
[2630]

S-a preparat un complex derivat al As_4S_4 cu bariu octacoordinat : $[Ba(NH_3)_8]\ [As_4S_3N . 4NH_3]_2$ [2835].

Alţi compuşi cu acest tip de cuşcă sînt tetramerii fluorurii şi hidroxidului de dimetil-Au(III), fluorurii de dietilaluminiu, ca şi tetramerul metafosfiminatului :



X = F, R = CH_3, M = An [96]
X = OH, R = CH_3, M = An [96, 1100]
X = F, R = C_2H_5, M = Al [1726]



Această conformaţie a ionului fosfimic s-a găsit în compuşii :

$H_4(PO_2NH)_4 \cdot 2H_2O$ [2009, 2085], de simetrie exactă $S_4 - \bar{4}$,

$K_4(PO_2NH)_4 \cdot 4H_2O$ [2085], de simetrie $D_{2d} - \bar{4}2m$, $Cs_4(PO_2NH)_4 \cdot 6H_2O$ [1189] (probabil tot D_{2d}).

O structură similară revine şi compusului $N_4P_4(OCH_3)_8$ [490].

Structura cristalină a fosforului violet conţine unităţi P_8 (şi P_9) care în inele octaatomice realizează „tuburi" în care motivul dat de cei 8 atomi este de aceeaşi simetrie cu N_4S_4.

2.9. STRUCTURI OCTACOORDINATE CU ALTE GEOMETRII DE COORDINARE

Cîteva elemente au compuşi în care atomii lor se află octacoordinaţi mai complicat (geometriile de octacoordinare sînt date la elementele respective). Astfel de compuşi sînt (elementul octacoordinat e subliniat) :

$\underline{\beta\text{-}Nb}_3Br_8$ [2790]

$[B_9C_2H_{11}\underline{Re}(CO)_3]^{\ominus}$ [3300]

$(C_6N_5-C_2-C_6H_5)_2\underline{Fe}Fe_2(CO)_8$ [806]

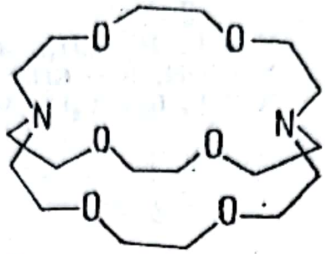
$\underline{Ru}_6C(CO)_{14}[C_6H_3(CH_3)_3-sim]$ [1936]

$\underline{U}(C_8H_8)_2$ [2909]

Desigur, acestea sînt cîteva exemple întrucît relativitatea definirii coordinanţei permite a include şi alţi compuşi.

Scanned with OKEN Scanner

În ultimul timp s-au sintetizat aminoeteri policiclici, cum este hexaoxadiamina (v. și p. 250):



[783, 785, 786, 1747, 1748]

care formează complecși metalici, numiți „criptați", cu o geometrie prismatic trigonală +2 *pe fețele triunghiulare*. Aceste două din urmă puncte coordinative se ocupă de către cei doi atomi de azot.

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL 3

STRUCTURI CU COORDINANȚĂ VARIABILĂ

Însușirile coordinative ale unui element sînt determinate de structura învelișului exterior al atomilor săi. Poziția elementului respectiv în sistemul periodic oglindește — prin poziția electronului distinctiv în înveliș — caracterul chimic al atomului din care rezultă și comportarea coordinativă. Ca regulă generală se constată că elementele unei perioade preferă ca număr de coordinație numărul perioadei pînă la dublul perioadei respective sau a perioadelor adiacente. Astfel H, cu N.C. = 1 are de multe ori coordinanța 2 în cei mai mulți dintre compușii cu legături de H. Elementele perioadei 2 — de pildă C — preferă N.C. între 2 și 4, elementele perioadei 6, de la 6 la 12 etc.

În grupe se constată că pe măsură ce ele cresc, crescînd prin urmare numărul de electroni implicați în legături interatomice, N.C. are tendința să scadă. Astfel, în perioada a doua litiul manifestă curent N.C. = 6, coordinanța scade pînă la 2 în grupele IV sau V, sau chiar 1 la fluor, în compușii cu parteneri electronegativi. În compușii cu electronegativitate mult diferită fluorul se comportă ca și elementele din grupele mici — implică în rețelele cristaline norul unui singur electron.

Comparînd compușii analogi ai oxigenului și coordinanța ce le revine atomilor parteneri, putem înțelege comportarea elementelor după coordinanța ce o au față de atomii de oxigen. Astfel, de pildă, doi oxizi analogi, Li_2O și Na_2O, diferă foarte mult între ei. În timp ce Li_2O se obține cu ușurință prin oxidarea metalului, Na_2O se obține indirect, *forțat*, prin topirea Na_2O_2 cu Na. Este ușor de înțeles această deosebire dacă comparăm însușirile coordinative ale Li și Na. În timp ce litiul preferă N.C. = 4—6 față de oxigen, sodiul manifestă coordinanța 6—8. Este deci clar că într-o rețea de tip *anti-*CaF_2 în care cristalizează acești oxizi, să fie stabil Li_2O și să nu se formeze direct Na_2O, căci Na trebuie să ocupe poziții tetraedrice, deci o coordinanță deosebit de mică pentru acesta. Oxizii și compușii oxigenați ai celorlalte elemente din perioada 3 au față de O următoarele coordinanțe curente:

Element	Mg	Al	Si	P	S	Cl
N.C. obișnuit față de O	6 (4)	6, 4	(6) 4	4—3	4—2	4—1

Deosebit de clar rezultă micșorarea coordinanței la seria lantanidelor unde creșterea numărului de ordine *Z* în compușii analogi produce scăderea numărului de coordinație. Astfel triclorurile hidratate conțin primele lantanide cu coordinanța 9, iar celelalte cu N.C. = 8.

$LnCl_3 \cdot 7H_2O$: Ln = La—Pr ; N.C. = 9 [1447]

$LnCl_3 \cdot 6H_2O$; Ln = Nd—Lu ; N.C. = 8 [1447]

Comportări similare manifestă lantanidele în azotații lor solvatați cu tributilfosfat [1534] sau dimetil-sulfoxid [2438] ca și în percloratii solvatați cu dimetil-sulfoxid [1696].

Scanned with OKEN Scanner

Într-o grupă, oxizii și compușii oxigenați au coordinanța, crescătoare odată cu perioada, fapt caracteristic îndeosebi pentru grupa IV, și anume la elementele cu configurație internă de gaz inert $C^{[2]}O_2^{[1]}$ gaz, $Si^{[4]}O_2^{[2]}$ și $Ti^{[6]}O_2^{[3]}$ solide, $Zr^{[8]}O_2^{[4]}$, $Hf^{[8]}O_2^{[4]}$, $Ce^{[8]}O_2^{[4]}$ și $Th^{[8]}O_2^{[4]}$ solide refractare.

Se observă cum creșterea coordinanței aduce cu sine rigiditatea rețelei cristaline.

Creșterea coordinanței în grupe odată cu creșterea perioadei se poate urmări de pildă și prin spectrele IR. Deplasarea unor benzi caracteristice spre numere de undă mai mici evidențiază clar creșterea coordinanței la compuși analogi ai unor elemente tetravalente cu acizi carboxilici perfluoruraţi [2614].

Dacă atît în perioade cît și în grupe coordinanța evoluează, pe diagonala sistemului periodic și pe coloanele oblice cu ea (sistemul periodic anexat, v. p. 55) se pot recunoaște înrudiri coordinative, ca aceea dintre Li și Mg, Be și Al etc. Este semnificativă, de pildă, octacoordinanța dintre Na, Ca, Y și Hf care generează rețele de același tip — cel de zircon — în compușii $NaIO_4$, $CaSO_4$, YPO_4, $HfSiO_4$. Același tip de rețea se formează și în fluoro-complecșii $NaBF_4$, $CaBeF_4$ și este de prevăzut ca să se poată obține și alte fluoruri similare ca $YLiF_4$ sau $LnLiF_4$, știind că litiul preferă coordinanța tetraedrică, iar Y sau lantanidul pe cea dodecaedrică. Asemenea fluoruri s-au și obținut în ultimul timp, și au rețea de tip scheelit [3098].

Să urmărim în continuare cum se poate schimba coordinanța unor atomi în unul și același compus. De regulă, în cuprinsul rețelei cristaline o anumită specie atomică prezintă o coordinanță constantă dar, cîteodată, apar structuri în care specia atomică dată dispune de 2, 3 sau 4 coordinanțe diferite.

Coordinanța depinde de factori care controlează polimorfismul cum sînt temperatura, presiunea, mediul de solidificare etc. De pildă, zirconiul în ZrO_2, la temperatura ordinară, are N.C. = 7 față de oxigen iar la temperatură înaltă trece la 8. Prin urmare în loc să scadă N.C. cu temperatura, așa cum se întîmplă de regulă, acesta crește, ceea ce explică caracterul refractar al ZrO_2.

Într-un eșantion cristalin dat coordinanța atomilor din interiorul rețelei nu este asigurată în următoarele locuri :

— suprafața cristalelor,

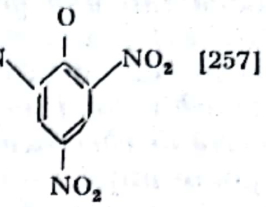
— interfețele agregatului policristalin,

— defectele de rețea.

La suprafața cristalelor atomii superficiali se găsesc coordinativ nesaturați, ceea ce, în anumite cazuri, servește pentru acțiuni catalitice cînd se urmărește intenționat creșterea suprafeței unui solid pentru a conține cît mai mulți atomi nesaturați coordinativ care să fixeze molecule ale substratului și astfel să le „activeze".

Scanned with OKEN Scanner

Un caz interesant de coordinare la Au este acela al complecșilor de tipul

$\{[(p\text{-}H_3C-C_6H_4)_3P]_8Au_9\}X_3$: X = NO_3, PF_6 și  [257]

în care există un atom central de aur octacoordinat cu alți 8 Au, cu simetria aproape perfect cubică pentru cationul $[AuAu_8]^{3\oplus}$. Atomii de Au de la vîrfurile cubului sînt coordinați cu atomul de fosfor al ligandului. Un alt complex de aur de compoziție puțin schimbată :

$\{[(p\text{-}Y-C_6H_4)_3P]_7Au_{11}\}X_3$: X = I, Y = Cl, X = SCN, Y = CH_3,

X = I, Y = F, X = SCN, Y = F [34]

este semnalat a avea atomii metalici dispuși în cationul tripozitiv după un aranjament icosaedric, revenindu-le o coordinanță deosebit de mică.

Nesaturare coordinativă poate să apară și într-o rețea cristalină cum este aceea de CsF. Coordinanța 6 în această rețea este impusă de fluor pentru care această valoare este maximă dar care, pentru cesiu, este mult prea mică față de coordinanța cunoscută a acestui element, între 8 și 12. De aceea, cesiul din rețeaua CsF acționează catalitic în unele reacții neobișnuite cu formarea de oxizi ai fluorocarburilor [553, 1361].

Neregularitățile de coordinare la contactul dintre cristalite într-un eșantion policristalin, ca și defectele de rețea anume produse prin mici cantități de „impurități" controlate, pot duce la apariția unor proprietăți semiconductoare de cea mai mare importanță.

Valoarea numerică a coordinanței depinde de felul în care o definim. Dacă de pildă, în rețeaua de tip CsCl, vorbim de coordinanța relativă, raportată la partener atunci ea este 8, dar dacă vorbim de coordinanța totală care include și atomi de același fel la distanța cu 15% mai mare, atunci N.C. = 8+6 = 14 (asupra relativității definirii coordinanței, vezi și p. 72—73, legături chimice ex. NaCl).

În afară de factorii mai sus amintiți, coordinanța poate varia într-un solid și din cauza nestoechiometriei, a neordonării, a nerigidității, după izomeria liganzilor și după izomeria de chelatizare.

Nestoechiometria, ca o consecință a izomorfismului, *generează într-o anumită rețea schimbarea naturii vecinilor*, în poliedrul de coordinare. În rețeaua cristalină se păstrează riguros aceeași formă de coordinare dar centrele poliedrilor pot fi ocupate de atomi ce se pot substitui izomorf în tiparul creat de rețeaua dată.

Neordonarea, ca o consecință a stării sticloase, amorfe, *suprimă constanța numărului de coordinație* în poliedrul format de un compus cu o compoziție stoechiometrică precisă. Dezordonarea în structură este urmarea variației numărului de coordinație a atomilor și suprimarea unei secvențe, unei regularități.

Nerigiditatea este, în general, cauza stării lichide, dar într-o rețea este posibil să se afle numai unele elemente ale rețelei, grupe de atomi

ce pot oscila sau chiar roti fără ca în ansamblu reţeaua să se destrame Nerigiditatea păstrează în general constantă coordinanţa, dar *din cauza ei, se schimbă într-una geometria de coordinare.*

Izomeria liganzilor produce la formarea compuşilor coordinativi diferenţieri în comportarea acestora prin faptul că *la coordinare se înregistrează deosebiri în funcţie de natura izomeriei.*

Izomeria de chelatizare este o urmare a faptului că poliedrul de coordinare se poate implica în formarea de inele chelatice prin *muchii diferite.*

În cele ce urmează se trec în revistă cîteva din aspectele pe care le prezintă coordinanţa variabilă.

3.1. REŢELE CE CONŢIN ATOMI LA COORDINANŢE DIFERITE

În general, într-o reţea cristalină, o anumită specie atomică păstrează aceeaşi coordinanţă în întregul corp al cristalului. În NaCl, de pildă, coordinanţa octaedrică revine unitar ambilor ioni, ca şi coordinanţa cubică din CsCl. Coordinanţa cubică pentru „$Ca^{2\oplus}$" şi cea tetraedrică pentru „$F^{\ominus}$", din reţeaua CaF_2, este de asemenea constantă pentru fiecare specie ionică în parte.

În ultimul timp s-au recunoscut tot mai multe structuri în care atomii aceluiaşi element prezintă două sau mai multe numere de coordinaţie diferite. Exemple tipice sînt izo- şi heteropoliacizii ; de pildă în dodecawolframato-fosfat recunoaştem 3 coordinanţe diferite pentru atomii de oxigen, după cum se arată în formula de coordinaţie

$$[P^{[4]}W_{12}^{[1+4+1]}O_{12}^{[1]}O_{24}^{[2]}O_{4}^{[1+3]}]^{3\ominus}$$

dedusă pe baza modelului poliedric din figura 194 a acestui ion.

În ionul octadecawolframato-difosfat cu formula coordinativă

$$[P_2^{[4]}W_{18}^{[1+4+1]}O_{18}^{[1]}O_{36}^{[2]}O_{6}^{[1+2]}O_{2}^{[1+3]}]^{6\ominus}$$

există 4 feluri de atomi de oxigen coordinativ diferiţi, aşa cum se poate recunoaşte din modelul poliedric din figura 195.

Odată cu creşterea coordinanţei la atomii de oxigen cresc şi distanţele internucleare (v. şi p. 89, 90). Atomii de oxigen „exteriori" ai acestor complecşi anionici se află coordinaţi în reţea la „ionii" alcalini datorită cărora există stare cristalină.

Hexafluorura de xenon este alcătuită din unităţi tetramere $(XeF_5)_4^{4\oplus}$ (şi $4F^{\ominus}$) care închid inele octaatomice :

$$\left[\begin{array}{cc} F_4Xe\rightarrow F-XeF_4 & \\ \vert \quad\quad \downarrow & \\ F \quad\quad F & \\ \uparrow \quad\quad \vert & \\ F_4Xe-F\leftarrow XeF_4 & \end{array}\right] 4F \qquad [498]$$

În fluorura complexă $Na_7Zr_6F_{31}$ întîlnim un fluor hexacoordinat cu 6Zr, 18F cu 2Zr şi 12F un singur Zr [506](vezi şi p. 152) complexul

$K_7Th_6F_{31}$ fiind izostructural [476], iar într-un sulfato-complex al toriului, $K_4[Th(SO_4)_4(H_2O)_2]$, ce conţine toriul cu N.C. = 9, are $1SO_4^{2\ominus}$ monodentat, $1SO_4^{2\ominus}$ chelatic-bidentat şi alţi $2SO_4^{2\ominus}$ bidentaţi de punte [110]. Într-un

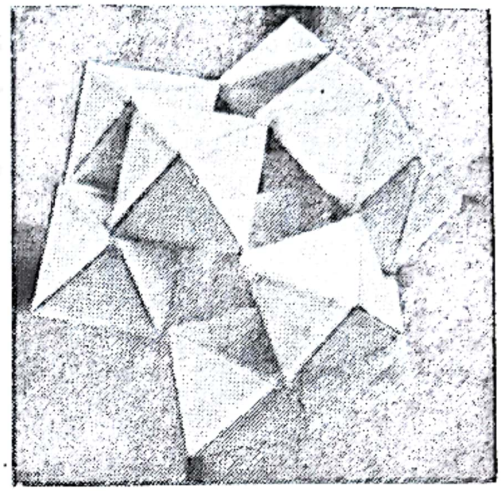


Fig. 194. — Modelul poliedric pentru $[PW_{12}O_{40}]^{3\ominus}$, tetraedrul central PO_4 fiind anturat de 12 WO_6 cu muchii şi vîrfuri comune.

sulfato-complex de zirconiu $Na_2[Zr(SO_4)_3].3H_2O$ [234] există spirale de compoziţia $[Zr(SO_4)_3(H_2O)_2]_n^{2n\ominus}$ în care fiecare Zr este coordinat cu $2H_2O$, $2SO_4$ chelatic şi $2SO_4$ prin punte. În sarea de amoniu a octafluoro-complexului de toriu $(NH_4)_4ThF_8$ [2582] determinările de structură arată că

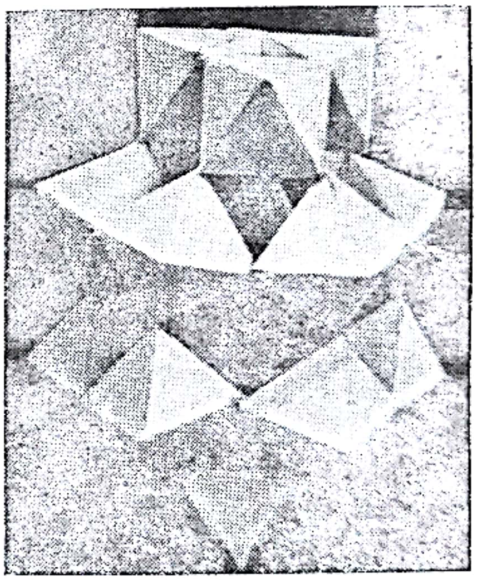


Fig. 195. — Modelul poliedric pentru $[P_2W_{18}O_{62}]^{6\ominus}$ în care se recunosc 2 tetraedri centrali PO_4 în jurul cărora se plasează cîte $9WO_6$ octaedric cu muchii şi vîrfuri comune.

Th are N.C. = 9 — prismă trigonală+3 în lanţ — cu cîte două muchii comune, astfel că 1F rămîne necoordinat la Th. Putem scrie pentru anion formula de coordinaţie următoare $[Th^{[9]}F_5^{[1]}F_2^{[2]}]_n^{3n\ominus}.nF^{\ominus}$.

Este interesantă coordinarea fluorului în octafluorouranatul de tetralitiu în care, datorită uraniului cu coordinanţa 9, se recunoaşte un atom de fluor pentacoordinat $Li_4^{[6]}U^{[3+1]}F_7^{[3+1]}F^{[3+1+1]}$ ceea ce se impune, ştiind că litiul este hexacoordinat în acest compus [474].

În exemplele de pînă acum coordinanţa variabilă a revenit anionilor, elementelor electronegative.

Dar se cunosc numeroase structuri în care elemente alcaline şi altele de electronegativitate joasă îşi au atomii implicaţi în reţele cu două sau mai multe coordinanţe diferite. Cîteva exemple se arată în tabelul 28.

TABELUL 28

Compuşi cu coordinanţă variabilă

Compusul	Diferenţieri cristalografice	N.C.	Literatura
$Na_6Cd_3[Si_6O_{18}]$	Na_I	7	[2793]
	Na_{II} şi Na_{III}	6	
	Na_{IV}	8	
$Na_2Ca_2(CO_3)_3$	Na_I	8	[777]
	Na_{II}	6	
$K_2Cr_2O_7$	K_I şi K_{II}	7	[1699]
	K_{III}	6	
	K_{IV}	8	
$K_4XeO_6.9H_2O$	K_I, K_{II} şi K_{III}	8	[3299]
	K_{IV}	9	
$Rb_2Cr_2O_7$	Rb_I	8	[2239]
	Rb_{II}	9	
$Rb_2[Pd(CN)_4].H_2O$	Rb_I	7	[846]
	Rb_{II}	8	
$Cs_2(UO_2)_2(SO_4)_3$	Cs_I	8	[2543]
	Cs_{II}	12	
β-$Ca_2P_2O_7$	Ca_I şi Ca_{II}	7	[3130]
	Ca_{III}	8	
	Ca_{IV}	9	
$Ca_3(AsO_4)_2$	Ca_I	6	[1150]
	Ca_{II}	7	
	Ca_{III}	8	
CaB_2O_4	$2Ca_I$	8	[1905]
	Ca_{II}	10	
Ca_2SiO_4	Ca_I	8	[937—38]
	Ca_{II}	10	
$Ca_3[Si_3O_9]$	Ca_I şi Ca_{II}	6	[3019]
	Ca_{III}	8	
$SrBr_2$	Sr_I	7	[889]
	Sr_{II}	8	
SrB_2O_4	$2Sr_I$	8	[767]
	Sr_{II}	10	
$Ba_3(AsO_4)_2$	$2Ba_I$	6	[1150]
	Ba_{II}	10	
Ba_2GeS_4	Ba_I	8	[2335]
	Ba_{II}	9	
$Ba_3Sn_2S_7$	Ba_I	8	[1514]
	Ba_{II}	9	
$Ba_7F_6S_{14}$	Ba_I	6	[2879]
	Ba_{II}	7	
$Ba_6Ti_2Nb_8O_{30}$	Ba_I	8	[2881]
	Ba_{II}	10	
$Pr_2W_2O_9$	Pr_I	8	[375]
	Pr_{II}	9	
$Pr_2Si_2O_7$	Pr_I	7	[939]
	Pr_{II}	8	
	$2Pr_{III}$	9	
Eu_2SiO_4	Eu_I	8	[937—38]
	Eu_{II}	10	
Gd_2S_3	Gd_I	7	[2811]
	Gd_{II}	8	
Ho_2S_3	Ho_I	6	[2811]
	Ho_{II}	7	
Th_7S_{12}	$3Th_I$	8	[3278, 3279]
	$4Th_{II}$	9	

Scanned with OKEN Scanner

TABELUL 28 (continuare)

Compusul	Diferențieri cristalografice	N.C.	Literatura
Th_7Se_{12}	$3Th_I$	8	[917]
	$4Th_{II}$	9	
$PaOCl_2$	Pa_I	7	[807]
	Pa_{II}	8	
	Pa_{III}	9	
US_2(tetragonal)	$8U_I$	6	[2510]
	$2U_{II}$	8	
$Rb_5Zr_4F_{21}$	Zr_I	7	[475]
	Zr_{II}	8	
	Zr_{III}	6	
	Zr_{IV}	8−1=7*	
V_2Ga_5	Ga_I	8	[2466]
	Ga_{II}	10	
Nb_2Se	Se_I	5	[675]
	Se_{II}	6	
$Ho_{11}Ge_{10}$	Ge_I	8	[2819]
	Ge_{II}	9	
	$Ho_I - Ho_{III}$	15−17	
$PbSb_2S_4$	Pb_I	6	[1692]
	Pb_{II}	8	
$PbBi_2S_4$	Pb_I	6	[1692]
	Pb_{II}	8	
$PbCuAsS_3$	Pb_I	7	[881]
	Pb_{II}	8	
$PbCuSbS_3$	Pb_I	7	[881]
	Pb_{II}	8	
Nb_7P_4	P_I	7	[2574]
	P_{II}	8	
	P_{III}	9	
Ni_5P_4	$P_I - P_{VI}$	4−9	[894]

* Antiprismă pătratică cu un colț lipsă.

Din aceste exemple se poate constata că substanțe de compoziție relativ simplă pot avea structuri complexe, de simetrie variabilă pentru coordinare în rețelele solidelor respective.

3.2. MODIFICAREA COORDINANȚEI ÎN FUNCȚIE DE CONDIȚII

Alotropia elementelor și polimorfismul compușilor, în general, se datorește în esență capacității atomilor de a-și modifica coordinanța în funcție de condițiile în care se leagă între ei. Structura solidelor se poate modifica prin schimbarea temperaturii și presiunii la care se află acestea. Ridicarea temperaturii produce, de pildă, în bioxidul de zirconiu trecerea coordinanței de la 7 la 8 [2818, 2982] ca și în oxonitrura de tantal, TaON [406]. În general, însă prin creșterea temperaturii tendința este de a scădea numărul de coordinație. Astfel, dacă la temperaturi joase (−160°C) tetraboranatul de zirconiu conține zirconiul cu N.C. = 12, formularea corectă fiind $Zr(H_3BH)_4$ [320] la temperatura ordinară, în schimb, este

octacoordinat după cum rezultă din formularea următoare $Zr(H_2BH_2)_4$ [1471].

La unele metale în stare topită se recunoaşte de asemenea că prin ridicarea temperaturii se trece de la o coordinanţă mai mică la alta mai mare. Astfel, Fe (şi alte metale) la temperatură mai joasă are N.C. = 8 şi la ridicarea ei trece la N.C. = 12 ceea ce se recunoaşte prin creşterea densităţii cu temperatura [964, 965]. Acest fapt a făcut pe autori să accepte ideea că la N.C. = 8 există „legături dirijate". Mercurul însă se comportă normal deoarece prin ridicarea temperaturii devine mai afînat, coordinanţa medie a sa scade [537].

Modificarea coordinanţei unor atomi în compuşi se poate datora descompunerii termice cu degajare de gaz, aşa cum se întîmplă, de pildă, cu aducţii. Apa de solvatare în reţele este un exemplu. Alţi adenzi se comportă similar, de pildă amoniacul [1448] sau dimetilsulfoxidul [1449].

Presiunea poate influenţa de asemenea coordinanţa. Astfel, de pildă, tetraclorura de uraniu reţine amoniac în funcţie de presiune : la presiune ordinară compoziţia produsului de adiţie este $UCl_4(NH_3)_x$ $7{,}3 \leqslant x \leqslant 7{,}5$ [284] iar la presiune ridicată este $UCl_4(NH_3)_x$ $9 \leqslant x \leqslant 10$ [284].

Dar dacă acest compus se încălzeşte sub N_2 la 45° ambele substanţe trec în aductul cu $4NH_3$, de unde se trage concluzia că numai 4 moli NH_3 sînt coordinaţi la U, restul fiind reţinuţi în reţea prin legături de hidrogen [284].

Adesea creşterea presiunii aduce cu sine schimbarea geometriei de coordinare (vezi cîteva exemple în [342]), prin aceea că se modifică simetria celulei elementare.

Coordinanţa în soluţie depinde hotărîtor de concentraţie. Speciile complexe ce se formează conţin cu atît mai mult ligand coordinat, cu cît concentraţia acestuia e mai mare (de pildă [445, 782, 1533, 1544, 2579]). Numărul maxim de liganzi este totuşi limitat de capacitatea de coordinare a generatorului de complex. Astfel, în timp ce Nb şi Ta, de pildă, pot coordina maximum 3 anioni oxalat, Zr în schimb se saturează cu 4 astfel de anioni [2766]. La fel, ionii lantanidelor în mediu neapos pot coordina maximum 4 moli etilendiamină [1000].

Schimbarea coordinanţei se poate petrece la dizolvare [1638] sau în soluţie la participarea unor ioni concurenţi. S-a putut stabili, de pildă, că variind concentraţia unor ioni inactivi, de semn contrar celor optic activi, se produce o variaţie a dispersiei optice rotatorii ce se pune pe seama schimbării „gradului de chelatizare" a unor liganzi polidentaţi [1600]. S-a putut arăta de asemenea că la complexarea cromului(III) cu liganzi amino-policarboxilici schimbarea N.C. de la 6 la 7 sau 8 aduce o creştere a instabilităţii legăturilor crom-carboxil care este „mai ionic" la N.C. mai mari. O asemenea comportare se prevede pe baza scăderii liganţei ca procent de covalenţă (v. p. 90).

Numeroşi alţi factori au fost urmăriţi care condiţionează schimbarea coordinanţei [2387].

Este interesant de remarcat că la depunerea vaporilor unor halogenuri de cesiu şi taliu(I) pe NaCl, se poate obţine pentru ele structură de NaCl [2676], cu alte cuvinte se poate „forţa" schimbarea coordinanţei 8 a acestora la 6.

Scanned with OKEN Scanner

Fluctuaţia coordinanţei unui generator de complex este destul de mare, în funcţie de partener şi de condiţii. Cîteva exemple de limite pentru N.C. sînt date în tabelul 29.

Diferenţieri coordinative se recunosc şi la compuşi foarte asemănători. Astfel, calciul dispune de coordinanţa 9 în fluoro-apatită pe cînd

TABELUL 29

Limite ale coordinanţei unor generatori de complecşi

Generatorul de complex	Limitele coordinanţei	Referinţe
Li(I)	4—6 (8)	[815]
Ba(II)	6—12	[1884]
Th(IV)	6—12	[2058]
UO_2(II)	4—6	[3287]
Ti(III), Ti(IV), Zr(IV) V(III), V(V), Nb(V), Ta(V) Cr(VI), Mo(V), W(VI)	4—8	[1007]

în cloro-apatită ea este numai 8. Un alt exemplu : în timp ce lantanidele Pr, Nd, Pm formează tetracarbonato-complecşi în aceleaşi condiţii Eu şi Sm dau *hidroxo*-tetracarbonato-complecşi [2751].

3.3. COORDINANŢE DIFERITE CE SE POT RAPORTA LA ACEIAŞI POLIEDRI DE COORDINAŢIE (ÎNRUDIRI COORDINATIVE)

Există structuri în care stoechiometria nu permite să se ocupe toate punctele reţelei pe care o îmbracă unii compuşi. Tipică în acest sens este structura *cubică* de tip CaF_2 a trioxizilor dimetalici cu goluri anionice cu formula de coordinaţie $M_2^{[6]}O_3^{[4]}$: M = Ln, An, Ga, In, Tl [2161], Ga [2557].

Apartenenţa la structura de tip CaF_2, se scrie prin formule de coordinaţie $M_2^{[8-2]}O_{4-1}^{[4]}$ din care, lipsind o pătrime din atomii de oxigen, coordinanţa metalului scade de la 8 la 6. Concret, golurile apar alternativ, după diagonala ternară a cubului de coordinaţie $MO_{(8-2)}$ şi după diagonala unei feţe pătratice a cuburilor adiacente (v. şi p. 344). Goluri anionice prezintă şi uranatul(V) de litiu, cu compoziţia $Li_2O.2U_2O_5$ [2563] care în reţeaua de tip CaF_2 ar conţine numai atomii de Li hexacoordinaţi, după cum reiese din formula de coordinaţie următoare : $Li_2^{[6]}U_4^{[8]}O_{12-1}^{[4]}$.

Cubică este şi reţeaua piroclorului, de formulă generală $A_2^{[8]}B_2^{[6]}O_{6+1}^{[4]}$, care poate avea goluri prin lipsa celui de-al şaptelea atom de oxigen fără ca structura reţelei să se altereze. Se cunosc numeroase substanţe şi soluţii solide de acest fel [2166, 2167, 2222].

Este interesant de remarcat faptul că s-a infirmat existenţa unui zirconat de itriu cu formula de coordinaţie $Y_2^{[8]}Zr_2^{[6]}O_7^{[4]}$ pe baza faptului

că nu are structură de piroclor, ci de CaF_2 [2817]. Acestea impune formula de coordinaţie $Y_2^{[7]}Zr_2^{[7]}O_{8-1}^{[4]}$ care ar reprezenta echivalenţa coordinativă în reţeaua cubică, sau, ca o alternativă $Y_2^{[6]}Zr_2^{[8]}O_{8-1}^{[4]}$ în care liganţa ar fi cam de acelaşi procentaj de 50% pentru toţi atomii (în realitate ceva mai puţin dacă ţinem cont de electronegativitatea medie şi de sarcinile parţiale ale atomilor). Prima din aceste două formule de coordinaţie exprimă faptul că cubul de coordinare este lipsit de un colţ, iar cea de a doua că numai cubul de coordinare a itriului ar avea două colţuri lipsă.

Un exemplu de reţea în care pot lipsi atomi metalici este aceea de Th_3P_4. Sulfurile unor lantanide, de pildă,

$$Ln_2S_3 \quad Ln = La - Gd \qquad [2811]$$

prezintă reţeaua de Th_3P_4 dar fiecare al nouălea gol *dodecaedric* rămîne neocupat, aşa cum rezultă şi din formulele de coordinaţie

$$Th_9^{[8]}P_{12}^{[6]}; \quad Ln_{9-1}S_{12} = Ln_4^{[8]}Ln_4^{[7]}S_{12}^{[6-1]} \text{ sau } Ln^{[8]}Ln^{[7]}S_3^{[5]}.$$

Să observăm că pentru a se păstra coordinanţa constantă la S, jumătate din atomii de Ln au coordinanţa *dodecaedrică—1* în reţea.

În general, corelarea coordinativă, înrudirea coordinativă din punct de vedere geometric, topologic, se poate face prin suprimarea sau adaosul unor vîrfuri la poliedrii de coordinaţie, aşa cum s-a văzut aceasta la coordinarea cubică sau dodecaedrică.

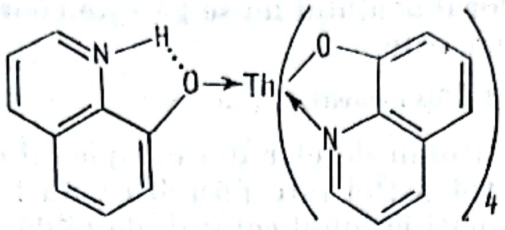
Complecşi izolaţi sau molecule cu atomul central heptacoordinat se pot descrie cu uşurinţă dacă poliedrul de referinţă este dodecaedrul. Astfel, aranjamentul *dodecaedric—1* se poate înţelege uşor dacă două vîrfuri alăturate *A* ale dodecaedrului se găsesc contopite pe axa $\bar{4}$ a acestuia. O asemenea coordinare revine iodului în IF_7[495, 497, 1812], manganului(II) [1340, 2477] şi fierului(III) [652, 1254, 1331, 1336, 1766] în anionii complecşi cu EDTA ce coordinează şi cîte 1 mol H_2O. Complecşii cu EDTA ai lantanidelor „grele" (a doua jumătate, Tb-Lu) conţin cîte $2H_2O$ fiind dodecaedrici [1332, 1335], iar cei ai primelor lantanide fixează 4 sau 3 moli devenind astfel *dodecaedrici+2* sau *+1* [1335, 1768] şi în care vîrfurile *A* se dedublează, ambele sau numai unul din ele.

Dedublarea a două vîrfuri B opuse ale dodecaedrului s-a semnalat în structura carbonatului de lantan octahidratat în care generatorul de complex ajunge la coordinanţa 10 [2760].

Prisma trigonală ca poliedru de coordinare a fost găsită, în timpul din urmă, în unii compuşi [890, 891, 2816, 2865, 2888] dar cu mult înainte a servit ca poliedru de referinţă pentru numerele de coordinaţie 7 de tip $TaF_7^{2\ominus}$, 8, de tip $PuBr_3$, 9 de tip $LaCl_3$ şi 11 de tip LaF_3. Aceşti poliedri se formează dacă pe normalele feţelor pătratice ale prismei trigonale se coordinează 1, 2 sau 3 liganzi (v. şi p. 165), iar la N.C. = 11 şi pe normalele feţelor triunghiulare. Unele aliaje ale bismutului conţin ca poliedru de coordinare prisma trigonală+1 [3311], iar prisma trigonală+2 se găseşte în aliajele de tip FeB.

Scanned with OKEN Scanner

Prisma trigonală+3 o are ca poliedru de coordinare, de pildă, toriul în 8-hidroxichinolinatul său cu un mol de ligand suplimentar :



[2]

După cum s-a arătat în alt loc (p. 125, 126) coordinarea în rețeaua cubică cu interior centrat poate fi luată 8—cubică sau *8+6*—romboidal—dodecaedrică, dacă considerăm și atomii pe normalele fețelor pătratice ale cubului. O asemenea coordinare s-a găsit și pentru un compus al cesiului [1487].

Antiprisma avînd două fețe pătratice poate genera coordinanța 9, *antiprismatică+1* dacă pe normala uneia din fețe se găsește nucleul unui al 9-lea atom, sau *antiprismatică+2*, dacă pe ambele fețe pătratice se găsesc atomi cu centrele pe normalele acestora. O rețea cu coordinare *antiprismatică+1* este aceea de tip PbFCl ce revine clorurii de bismutil [2782, 2784, 2978] și altor oxocloruri de lantanide și de actinide [197, 1015, 1950]. Aceeași coordinare revine și unor telururi de lantanide : $LnTe_2$: Ln = La, Nd [3110] și $NdTe_3$ [2171].

Coordinarea *antiprismatică+2* revine probabil unor aducți ai octaciano-molibdaților cu 2 moli NH_3 sau N_2H_4 [600, 1457, 1460] ca și în soluție apoasă cu $2H_2O$ [1456, 1459, 1637]. Hidroxo-ciano-complecșii de molibden, însă, par a fi de fapt dioxo-tetraciano-complecși octaedrici [107, 1188]. Aceeași geometrie de decacoordinare derivînd de la antiprismă revine unor tetraacetați—polimeri filiformi ca acela de toriu [608, 895, 1037], uraniu [1481, 2268] și poate al celui de plumb [1409] (v. la elementele respective).

Tris-chelații uranilici, anionici, au o geometrie de coordinare *hexagonal-bipiramidală*. Protonarea unuia din liganzi duce la scăderea coordinanței la 7, la *bipiramidă hexagonală—1*, la *bipiramida pentagonală*, deoarece atomul protonat nu se mai coordinează la uranil [990, 1248, 1634, 2361]. Intervenția protonului la micșorarea coordinanței se recunoaște și în alte structuri. Astfel, de pildă, unii fluoro-complecși cu aparentă coordinanță 8 la generator este în realitate 6, întrucît protonul funcționează de asemenea ca generator de complex, cu coordinanța 2. Asemenea complecși sînt :

Na_3HTiF_8 sau $Na_3[TiF_6][HF_2]$ [3149]

K_3HSnF_8 sau $K_3[SnF_6][HF_2]$ [822]

K_3HNbOF_7 sau $K_3[NbOF_5][HF_2]$ [1337]

Un alt exemplu îl constituie seria de compuși obținută de A. Werner (1916) și descrisă într-o lucrare (nepublicată) în care cromului(III) i-ar reveni formal coordinanța 8 ca în

$H[Cr(en)_2Cl_4]$: en = $H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$ [3196]

Acest compus s-a dovedit a conţine cromul(III) hexacoordinat ca şi ceilalţi termeni ai seriei întrucît acidul clorhidric reţinut protonează o grupă NH_2 a unei molecule de etilendiamină care astfel funcţionează numai monodentat iar clorul acidului nu se găseşte coordinat la crom(III) aşa că formularea corectă este

$$1,2,3[Cr\ en(enH)Cl_3]Cl \qquad [1545, 1546]$$

După cum nu toţi atomii de clor din complexul citat trebuie să fie coordinaţi la generator, tot astfel este posibil ca nu toţi liganzii reţinuţi într-un solid să fie coordinaţi la ionul central, de pildă în compusul uranilic $[(C_{10}H_{21})_4N]_3[UO_2F_3(OOCCH_3)_2]$ [3063] sau în aductul azotatului de nichel cu dimetil-sulfoxid $Ni[(CH_3)_2SO]_8(NO_3)_2$ [2942] sau chiar în „octacian-titanatul(III) pentapotasic" $K_5[Ti(CN)_8]$ [2640], care ar putea fi constituit şi astfel $K_3[Ti(CN)_6]2KCN$.

Alteori polimerizarea face ca o coordinanţă aparentă să fie mai mică decît cea reală, cum este cazul la mulţi compuşi uranilici [673].

Existenţa OsF_8 [409] nu se poate confirma [3142] întrucît se pare că gradul de oxidare 8 şi coordinanţa 8 în acelaşi timp nu se poate realiza la nici un atom. De aceea sinteza XeF_8 [2813] este privită cu scepticism [1603].

Din cele arătate rezultă aşadar că raportarea coordinanţei la un poliedru sau altul are un caracter convenţional. Totuşi alegerea poliedrilor de referinţă este foarte importantă dacă urmărim o descriere simplă şi clară a unor structuri mai complicate. Astfel, de pildă, dacă la descrierea reţelei Th_3P_4 nu ne referim la dodecaedri şi la octaedri ca poliedri de coordinare ci la octaedri şi tetraedri [1580], descrierea devine greoaie. Complicarea poliedrului, ca în acest caz, duce la o mai bună sistematizare a împachetării atomilor în reţea.

3.4. MODIFICAREA COORDINANŢEI CA O CONSECINŢĂ A IZOMORFISMULUI

Dacă substanţe chimic diferite au acelaşi tip de reţea se întîmplă adeseori, ca în amestec, la formarea reţelei să participe împreună formînd cristale neunitare din punct de vedere chimic. Asemenea amestecuri nestoechiometrice iau naştere fie în orice proporţie, fie pînă la o anumită limită de miscibilitate în baza izomorfismului dintre ele.

Consecinţa izomorfismului asupra coordinanţei este că la aceeaşi geometrie de coordinare se schimbă natura vecinilor de la atom la atom în reţea. De cele mai multe ori, în asemenea amestecuri, soluţii solide, se schimbă natura vecinilor numai la atomii unui element comun al substanţelor constituente.

Principalele structuri în care întîlnim octacoordinanţă şi substituţii izomorfe, fenomen caracteristic în primul rînd substanţelor naturale, se vor arăta pe scurt prin cîteva exemple, în cele ce urmează :

1) *Reţele de tip CsCl* şi cele *cubice cu interior centrat* se întîlnesc adesea în cazul aliajelor cum sînt alamele. Faţă de stoechiometria CuZn se pot

întîlni nu numai coordinări $CuZn_8$ și $ZnCu_8$ cubice ci și toate cele cuprinse între $CuCu_8$ și $ZnZn_8$ astfel încît coordinarea reciprocă se poate scrie în general astfel:

$$CuZn_nCu_{8-n} \text{ și } ZnCu_nZn_{8-n} \quad \text{dacă } 0 \leqslant n \leqslant 8$$

în care la limite avem pentru $n = 0$ o celulă elementară cubică cu interior centrat, iar pentru $n = 8$ o celulă de tip CsCl.

O asemenea condiționare de coordinare nu impune în mod necesar respectarea stoechiometriei 1 : 1, în cazul acesta CuZn. Compoziția se poate abate mai mult sau mai puțin de la această stoechiometrie în funcție de natura partenerilor. Numeroase aliaje atestă prin structura lor acest fapt (v. un exemplu în [1668]).

2) *Rețele de tip* CaF_2 formează, între limite mici de miscibilitate, $SrCl_2$ și $BaCl_2$ ca și $SrCl_2$ și $BaBr_2$, după cum urmează:

$Sr_{1-x}Ba_xCl_2$	;	$0 \leqslant x \leqslant 0{,}08$	[1018]
$Sr_{1-x}Ba_xCl_{2-y}Br_y$	;	$0{,}47 \leqslant x \leqslant 1$ și $y = 2x$	[1018]
$SrCl_{2-x}Br_x$	;	$0 \leqslant x \leqslant 0{,}14$	[1018]

Hidrurile ZrH_2 și HfH_2 [3263] cu rețeaua de CaF_2 conțin atomii de hidrogen coordinați tetraedric cu $Zr_n\ Hf_{4-n}$ ($n = 0, 1, 2, 3$ și 4) în soluțiile solide ce le formează.

Bioxidul de toriu și cel de ceriu sînt complet miscibili [3221] ceea ce face să se schimbe vecinii atomilor de oxigen la fel ca și cei ai hidrogenului din hidrurile amintite mai înainte. Oxizi micști ai unor lantanide sau actinide se comportă similar [1450, 2373, 3029]. Asemenea tip de rețea pot forma și faze de compoziție mai complexă [151, 380, 582, 2462, 2910].

3) *Rețele de tip* Th_3P_4 și cele defecte înrudite formează soluțiile solide complexe ale sulfurilor, seleniurilor și telururilor de lantanide [59, 296, 981, 1478] ce pot include și elemente alcalino-teroase [981].

Compuși analogi ai actinidelor se comportă similar dacă partenerul este Te, P sau As [981].

4) *Rețele de tip zircon, scheelit* și cele înrudite se găsesc sub forma unora dintre cele mai complexe soluții solide în nisipul monazitic constituit din fosfații lantanidelor și în care atomii de oxigen își au necontenit schimbată coordinanța în raport cu lantanidul, păstrîndu-și monocoordinanța constantă față de fosfor. Dacă există în rețea silicați de Ce(IV), Th(IV) sau V(IV), oxigenul își pierde și această constanță în coordinare, cel puțin pentru o parte din atomii săi din rețea.

Studii de miscibilitate s-au întreprins și cu substanțe ce îmbracă asemenea rețele stabilind limite de miscibilitate între molibdați și wolframați ai unor metale bivalente [763, 764].

În ultimul timp s-au întreprins sinteze de asemenea substanțe cu conținut controlat de elemente lantanidice [2956], mai ales cu scopul de a se obține materiale cu proprietăți laser [248].

5) *Granații* sînt o clasă de compuși cu o foarte largă posibilitate de izomorfism din cele mai diferite combinații naturale sau preparați sintetic.

Printre aliajele de tip *A* 15 s-au studiat soluții solide, de pildă ca $V_3(Ge,Al)$ [2939].

Scanned with OKEN Scanner

Numeroase studii s-au consacrat pentru lămurirea limitelor de miscibilitate ale substanțelor chimice din granații naturali, cît și ale celor sintetici. S-au studiat în special granații ce conțin elemente lantanidice [1062, 1443, 1444, 1676, 1904, 1907, 2360] ca și aceia care conțin fier [838, 1062, 1676, 1907] din cauza proprietăților magnetice interesante ce le dețin. De asemenea, s-a corelat structura granaților cu alte rețele [1580, 2360]. Coordinanța variabilă privind vecinii atomilor revine celor de oxigen în asemenea soluții solide.

Formarea soluțiilor solide la granați poate avea loc prin ocuparea nestoechiometrică a golurilor dodecaedrice [103, 104, 183, 207, 405, 518, 886, 1 385, 1386, 1389], octaedrice [159, 1388, 2701] sau tetraedrice [138, 653, 654]. Adesea în nestoechiometrie sînt implicate două tipuri de goluri și anume tetraedrice-octaedrice [146, 184, 185, 230, 577, 1388, 1390, 1817, 1818, 1862, 2019, 2319], dodecaedrice [2701] sau dodecaedrice-tetraedrice [2360].

Se cunosc soluții solide în care toate golurile sînt ocupate nestoechiometric [33, 268, 839, 1065, 2633, 3053]. Alte soluții solide conțin oxigenul parțial înlocuit cu fluor [2376] (citatele sînt date doar pentru exemplificare).

6) *Rețele de tip piroclor și weberită* se cunosc și ele în numeroase soluții solide naturale sau obținute sintetic. Modificarea coordinanței poate privi nu numai atomii de O (sau F) din rețea ci și pe cei ai metalelor, întrucît rețeaua se păstrează chiar dacă cel de al șaptelea O lipsește din formula stoechiometrică $A_2B_2O_7$. Lucrări ce se ocupă cu asemenea soluții solide sînt [521, 592, 769, 770, 1353, 1618, 1716, 2048, 2049, 2461, 2983].

7) *Alte tipuri de rețele*, mai puțin generale, care conțin substituții izomorfe de cationi în general, care să privească coordinanța 8 se întîlnesc mai rar, probabil și pentru faptul că lipsesc investigații în număr mai mare în această direcție. Lucrări ce privesc coordinanța oxigenului prin substituiri izomorfe de cationi sînt următoarele [42, 984, 1614, 2470]:

Coordinare antiprismatică s-a determinat în cazul unor soluții solide de borocarburi de fier și crom $(Fe,Cr)_{23}(C,B)_6$ [377] în sulfoarseniura și selenoarseniura de zirconiu, de tip PbFCl, Zr_xAs_2S și Zr_xAs_2Se $x \leqslant 2$ [213] ca și în compușii naturali de compoziție extrem de complexă [181].

3.5. „FORȚAREA" COORDINANȚEI 8 LA ATOMII ELEMENTELOR CARE AU OBIȘNUIT ALTE NUMERE DE COORDINAȚIE

Asumarea coordinanței 8 pentru atomi care în condiții obișnuite au numere de coordinație mai mici se poate face fie prin intervenția unor condiții extreme (de temperatură sau de presiune), fie prin înglobarea atomilor respectivi în rețele în care punctele disponibile lor sînt cele de octacoordinație. De regulă o asemenea înglobare privește un număr mic de atomi ce pot fi „forțați" de a se include în rețele cu coordinanța disponibilă 8.

Scanned with OKEN Scanner

În rețeaua granaților Fe(II) și Mn(II) ocupă poziții dodecaedrice [1062, 2928] deși obișnuit în compușii lor sînt hexacoordinați. La fel Co(II) și Ni(II) pot ocupa o treime din golurile dodecaedrice ale unor granați [2698] iar bismutul într-un granat se află în raport de 8 : 300 [838].

Fierul(II) și manganul(II) pot ocupa poziții de octacoordinație și în rețele de tip piroclor cînd substituie izomorf și parțial Ca, Na sau Pb [2921]. Manganul(II) s-a găsit octacoordinat și într-un silicat natural [2635].

Litiul coordinat dodecaedric s-a semnalat în compusul $Li_xV_2O_5$ [1039] iar argintul în $AgLn_5S_8$ de tip Th_3P_4 (Ln = lantanid) [189].

În rețeaua clorurii de stronțiu se poate include fie bariu, fie brom dar numai în cantități mici astfel ca rețeaua de tip CaF_2 să se păstreze $Sr_{1-x}Ba_xCl_2 : 0 \leqslant x \leqslant 0{,}08$ și $SrCl_{2-y}Ba_y \cdot 0 \leqslant y \leqslant 0{,}14$ [1018].

Bioxidul de uraniu(IV) de tip CaF_2 poate suferi o oxidare parțială cu fluor astfel ca fluorul intrat în golurile interreticulare să nu deranjeze tipul de rețea U_4O_8F [1544].

În acest exemplu din urmă se constată că se poate forța și intrarea în rețea a atomilor unor elemente foarte electronegative care trebuie să se „acomodeze" simetriei impuse de rețeaua UO_2.

Forțarea coordinanței se poate face și în sens invers, adică prin micșorarea ei. Dacă, de pildă, se depun pe NaCl vapori de halogenură de cesiu sau taliu(I) (nu fluorură!) care cristalizează cu coordinanța 8 : 8, depozitul pe suprafața cristalului de NaCl va fi de acest tip, adică 6 : 6 [2676].

Rezultă așadar că schimbarea coordinanței la un atom are loc în raport cu condițiile în care se găsește, putîndu-se mări sau micșora.

3.6. SCHIMBAREA COORDINANȚEI ÎNTR-UN SOLID DATORITĂ NEORDONĂRII, STĂRII STICLOASE

Starea sticloasă, definită ca lichid subrăcit, conține atomii în solid cu o coordinare variabilă de la atom la atom, atît sub raportul numărului de vecini, cît și al geometriei de coordinare. Dezordinea coordinativă în sticlă este cam aceea din starea lichidă, ceea ce rezultă din definiția de mai sus.

Rolul atomilor ce constituie o sticlă diferă după natura lor. Astfel atomii cu valență mare și coordinanță mică au *rolul de generator de rețea* împreună cu atomii de oxigen — într-o sticlă tipică — iar atomii cu valență mică și coordinanță mare sînt cu *rol de modificator de rețea*.

Liganța la un generator de rețea este peste 50%, la siliciu de pildă este aproape 100% la coordinanța 4, iar la coordinanța 6 rămîne tot peste 60%. Unui modificator de rețea cum este de pildă calciul sau sodiul, la coordinanța 8, îi revine o liganță mai mică de 20% respectiv 3%. La o coordinanță de 6 se găsește nu mai mult de 26% respectiv 5% liganță (v. p. 117, 118).

Atomii la coordinanța 8 intervin în sticle numai ca modificatori de rețea. Coordinanța curentă 8 se admite în sticle pentru elementele bivalente : Ca, Sr, Ba și Pb [190].

Scanned with OKEN Scanner

3.7. VARIAȚIA COORDINANȚEI DATORITĂ NERIGIDITĂȚII UNOR ELEMENTE DE STRUCTURĂ DIN REȚEAUA CRISTALINĂ

Nerigiditatea extremă o reprezintă starea lichidă în care, pe lîngă vibrații, o importantă parte a energiei se cheltuiește cu deplasarea particulelor, alunecarea unora față de altele.

Metodele de difracție dau, în asemenea cazuri, valori medii pentru coordinanță.

Astfel s-a stabilit pentru heliu-3 lichid, o coordinanță de aproximativ 7 (la 2,3 Å) [3266] ceea ce nu exclude față de această medie și valorile ± 1 pentru ea.

Nerigiditatea se poate manifesta și la dizolvarea unor complecși. Astfel, complexul dodecaedric al molibdenului cu cianură $Mo(CN)_8^{4\ominus}$, [1339] devine, după dizolvarea sării în apă, de simetrie antiprismatică [402, 1133, 1638, 2866, 2867].

Simetrie insuficient de bine definită au și hexaacvo-dicloro-complecșii lantanidelor în soluție, de pildă cel de europiu :

$$[Eu(H_2O)_6Cl_2]^{\oplus} \qquad [262].$$

Modificarea geometriei de coordinare poate surveni la schimbarea concentrației [1600] sau la modificarea temperaturii [320, 966, 1471].

Geometria de octacoordinare arată că distorsionarea poliedrilor necesită cantități mici de energie [333, 2108] (v. p. 180). Ușurința de trecere a dodecaedrului în antiprismă și invers a făcut să se vorbească de „ambimorfism" [2251] sau, mai corect, *allogonie* ca și în cazul izomeriei plan-pătratic-tetraedrice [915, 1290, 1291, 2765]. De asemenea, s-a propus ca nerigiditatea unor complecși să fie specificată cu noțiunea de „flexifram" [414, 415, 416, 1081, 1571, 1794]. Această nerigiditate a făcut ca pînă în prezent încercări de separare a stereoizomerilor prevăzuți pentru coordinanța 8 să nu se fi putut realiza [8, 9, 700, 1499, 2346, 2348].

Nerigiditatea s-a observat și la caracterizarea spațială a unor compuși de tip cușcă [693, 696] ce s-a recunoscut și la carboranii dodecaedrici [1970].

Este interesant de remarcat că grupări de atomi în unele structuri au o *rotație liberă* și ca atare le revine simetria sferică, cum este cazul grupelor $OH^{\ominus}$ în unii „*hidrogranați*" sau a grupelor $ClO_4^{\ominus}$ din percloratii alcalini. La anumite temperaturi asemenea rotații încetează [966, 3145].

Dacă unele temperaturi de tranziție la schimbarea coordinanței sînt sub cea obișnuită, cum este cazul, de pildă, la tetraboranații de zirconiu și de hafniu [320, 1471] sau la încetarea rotației libere în tetramerii alcanolaților alcalini $[(CH_3)_3COM]_4$: M = K, Rb, Cs [3145], în alte structuri, de pildă în cele ale percloraților alcalini, rotația liberă a percloratului începe peste 200°C, cînd îi revine simetria sferică [966]. Asemenea temperaturi de rearanjare în general în cristal se numesc puncte de transformare polimorfă.

3.8. DIFERENȚIERI COORDINATIVE DATORATE IZOMERIEI LIGANZILOR

Deosebirile de structură a liganzilor organici izomeri aduc deosebiri esențiale în comportarea lor la coordinare. Astfel, încă de la începuturile chimiei coordinative s-a recunoscut că poziția reciprocă a atomilor ce se leagă de generatorul de complex este esențială la închiderea de inele chelatice. Fenomenele de „împiedicare sterică" au fost de asemenea puse în evidență.

Efectul diastereoizomerilor asupra însușirilor complecșilor ce îi formează a fost abordat relativ recent. Studiile întreprinse au privit diastereoizomerii meso- și racemic ai acizilor tartrici [844, 1594, 1877, 1878, 2958], dimercapto-succinici [1753], 2,3-diammino-butan-N,N,N′,N′-tetra-acetici [857, 1440, 1502, 1858] sau 2,3-diamino-succinici [2324].

Probleme de conformație a liganzilor în compuși coordinativi, sînt tratate într-un articol de ansamblu [1078]. Conformerii generează izomerii *cis-trans* la coordinare. Așa, de pildă, s-au izolat 6 specii diastereoizomere *cis-trans* din complexul mixt de cationi de cobalt cu etilendiamină și (—)1,2-propilendiamină [1745].

Aspecte stereochimice au fost abordate și în cazul altor liganzi, ca de pildă în cazul β-ceto-enolaților, fără a se reuși separări de stereoizomeri [8, 9, 700, 872, 2346, 2348]. Insuccesul se datorește nerigidității poliedrului de octacoordinare. Aceeași constatare s-a făcut cu anionul de oxalat [1499], sau 8-hidroxi-chinolinat [370]. Conformația β-ceto-enolaților este obligatorie *cis* numai la închiderea inelelor chelatice. Dacă atomii de oxigen funcționează ca liganzi de punte ca în sărurile alcaline și alcalino-teroase probabil, atunci această conformație nu se impune în mod necesar.

Conformația liganzilor devine importantă și în cazul acelora care funcționează polidentat. De pildă, acidul 1,2-diamino-ciclohexantetra-acetic este un bun agent chelatic în forma sa *trans*, mai stabilă.

Aceleași considerații sînt valabile la conformația unor structuri inelare [498, 2086, 2385] ca și la formarea „criptaților" cu diamino-polieteri [2789].

În cazul complecșilor metalici biologic activi este de o deosebită importanță apartenența la una din cele două serii ale antipozilor optici posibili, seria dextro- sau levogiră.

3.9. DEOSEBIRI COORDINATIVE DATORATE ÎNLĂNȚUIRII RESPECTIV CHELATIZĂRII DIFERITE

Înlănțuirea în rețele explicată pe bază de considerente geometrice este în curs de dezvoltare [140, 2961, 3185, 3186]. Pentru a se găsi relații cauză-efect sau pentru a găsi relații generale, care să cuprindă mulțimea cunoscută a faptelor, s-au luat în considerare criterii din cele mai felurite [384, 1559, 1937, 2115, 2954]. De pildă, închiderea unor cicluri mari poate duce la izomerie topologică [1017].

Scanned with OKEN Scanner

Dacă prevederile teoretice pentru coordinanța tetraedrică sau octaedrică s-au adeverit odată cu confirmarea experimentală a acestor geometrii de coordinare, la octacoordinanță asemenea prevederi au dat greș. Cubul ca poliedru de bază pentru octacoordinare [2307, 2328] și izomeriile prevăzute pe baza închiderii a 4 inele chelatice la geometria cubică [574, 1411, 1835, 2089] pînă în prezent nu s-au dovedit a avea reprezentanți în substanțe cunoscute.

Pe de altă parte *allogonia* nu s-a prevăzut teoretic, găsindu-se substanțe și condiții în care ea poate apărea pentru coordinanța 4 [915, 1290, 1291, 2780].

În cazul antiprismei de coordinare, pentru care s-au imaginat înlănțuiri posibile [140] fără a include posibilitatea unor fețe comune între antiprismele de coordinare, s-a găsit în ThI_4 [3297] că antiprismele pot fi cu fețe comune, așa cum o dovedește structura acestui compus.

Chelatizarea în antiprismă s-a prevăzut pentru 3 variante [1895] azi cunoscîndu-se numai una din ele, aceea a chelaților ce includ 4 din cele 8 muchii *s*.

Petru chelatizarea dodecaedrică s-au prevăzut 6 posibilități [1895] dintre care trei se cunosc: două inele chelatice după muchiile *a*, patru inele chelatice după muchiile *m* și patru inele chelatice după 4 din cele 8 muchii *g* ale dodecaedrului (v. de pildă [555]. Închiderea a două inele chelatice după două muchii *b* opuse [794] este deasemenea de presupus (v. și p. 186).

Izomerii de chelatizare s-au comentat și în cazul unor liganzi polidentați, ca EDTA [2758].

Dacă pentru mulți complecși avem o imagine clară a relației între modul de coordinare și însușiri, de pildă stabilitatea lor [1929], pentru alții, în schimb, nu avem o explicație satisfăcătoare cum este cazul unor izomerii cu schimb de culoare [806, 926, 1797].

Multe substanțe prezintă polimorfism nu prin deosebiri de coordinare ale unor complecși izolați în rețea ci după împachetarea lor, analog sulfului rombic și monoclinic ce implică de fapt modificări coordinative în rețea la nivelul forțelor van der Waals [604, 1173, 1174].

Deși nu cunoaștem în amănunt comportarea tuturor substanțelor, un lucru este sigur și anume faptul că o structură dată este caracterizată prin modalitatea în care constituenții ei umplu spațiul ce-l ocupă și ca urmare unei geometrii interne date îi corespunde totdeauna un ansamblu de însușiri determinate. Sarcina chimiei structurale este de a cunoaște cît mai amănunțit această geometrie internă și de a descoperi legătura ei cu manifestarea substanței, cu însușirile pe care le vădește.

Scanned with OKEN Scanner

Partea a III-a

CAPITOLUL 4

OCTACOORDINANȚA ELEMENTELOR

4.1. GRUPA I A

4.1.1. HIDROGENUL

Valență: 1

1 H

Coordinanțe: 1, 2 (3—6)

Structura substanțelor ce conțin hidrogenul covalent legat — gazoase în condiții obișnuite — conțin atomul de hidrogen monocoordinat, ca și atomii de halogen dealtfel. În lichide și solide însă coordinanța atomului de hidrogen este mai mare. Dacă electronegativitatea atomului de care e legat este apropiată de 2, creșterea de coordinație se neglijează întrucît intervin doar forțe van der Waals. Dacă însă electronegativitatea atomului partener este mai mare, atunci interacțiunile nu se mai neglijează și coordinanța hidrogenului crește. Cu un atom puternic electronegativ, norul de electroni ai covalenței fiind concentrat pe acesta, protonul dezecranat își acoperă sarcina de la electronii neparticipanți ai unui atom dintr-o moleculă vecină, stabilindu-se o „legătură de hidrogen" sau o „legătură de proton" ca în HF sau H_2O de pildă. Astfel, numărul de coordinație al atomului de hidrogen devine 2. Studiul legăturilor de hidrogen în structura substanțelor este de cea mai mare actualitate, una dintre cele mai eficiente metode fiind difracția cu neutroni.

O sistematică tratare a legăturilor de hidrogen se găsește în *Structural Inorganic Chemistry* de A. F. Wells [3157], iar D. G. Tuck [3033] are o monografie cu 135 referințe asupra structurii și unor proprietăți ale anionilor de tip HX_2 și HXY. Implicarea protonului în legături tricentrice prin care își asumă coordinanța 2, este un fapt general dacă atomul partener este fluorul sau oxigenul. Cîteva exemple pot ilustra aceasta. De pildă compusul Na_3HTiF_8 ar părea să conțină anionul $TiF_8^{4\ominus}$, după cum indică formula stoechiometrică. S-a dovedit însă, că structura soli-

dului este alcătuită din ionii $TiF_6^{2\ominus}$, și $HF_2^{\ominus}$ și $3Na^{\oplus}$. În loc să fie octacoordinat, titanul este numai hexacoordinat deoarece protonul fixează și el doi anioni $F^{\ominus}$ în $HF_2^{\ominus}$. Structură analoagă au și sărurile K_3HSnF_8, K_3HPbF_8 și K_3HNbOF_7 [822] (și probabil $[HTiCl_8]^{4\ominus}$ [1077]). Ionul $HF_2^{\ominus}$ este atît de stabil încît în unii solvenți neapoși poate funcționa ca ligand, așa cum au dovedit-o V. Gutmann și H. Kietaibl [1225]. Ei au obținut din $Co(ClO_4)_2$ și hidrogen-difluorură de piperidiniu în dimetil-silfoxid, acetonitril, N-dimetilacetamidă și carbonat de propandiol-1,2, compuși de tipul : $Co(HF_2)L_5^{\oplus}$; $Co(HF_2)_2L_4$; $Co(HF_2)_3L_3^{\ominus}$; $Co(HF_2)_4L_2^{2\ominus}$ și $Co(HF_2)_6^{4\ominus}$ L fiind molecula solventului ce completează numărul de coordinație la 6.

S-au sintetizat multe săruri în care anionii acizilor oxigenați sînt legați prin punți de protoni cu legături tricentrice de tipul $H(IO_3)_2^{\ominus}$, ca de pildă $Ga[H(SeO_4)_2] \cdot 10H_2O$ [2955] și $Ge[H_2(SeO_4)_3]$ [2827]. Prin difracție cu neutroni s-au putut elucida diverse grade de hidratare ale protonului în rețele cristaline ca de pildă în compusul $[Coen_2Cl_2]Cl \cdot 2H_2O \cdot HCl$ [1453] în care există cationul $[H_2O{-}H{-}OH_2]^{\oplus}$ alături de $[Coen_2Cl_2]^{\oplus}$ și $2Cl^{\ominus}$. Alte grade de hidratare ale protonului s-au găsit de pildă în acidul bromhidric tetrahidratat [1833], $HBr \cdot 4H_2O$ care la $-180°$ s-a stabilit a fi clădit din : $H_7O_3^{\oplus}$, $H_9O_4^{\oplus}$, $2Br^{\ominus}$ și H_2O. La temperaturi joase s-au izolat compușii cu legături de hidrogen formate de H_2S, ca de pildă :

$$[(H_3C{-}CH_2)_3NH][H_2SHSHSH] \text{ și } [(CH_3)_4N][H_2SHSHSHSH] \text{ [746].}$$

Este deosebit de interesant faptul că atomul de hidrogen poate forma o punte și cu atomii unor metale tranziționale în anioni ca $[(OC)_5MHM(CO)_5]^{\ominus}$ și $[(OC)_5MHM'(CO)_5]^{\ominus}$ [1289]. Uneori localizarea protonului în rețea este dificilă, ca în cazul acidului hexafluoro-fosforic cristalizat cu șase molecule de apă

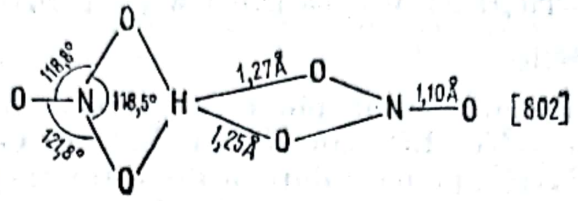
$$HPF_6 \cdot 6H_2O \qquad [345],$$

în care octaedrii de PF_6 formează o rețea cubică cu interior centrat, iar moleculele de apă se găsesc dispuse după un octaedru trunchiat. În acest fel legăturile de hidrogen închid inele octaatomice pe fețele pătratice și dodecaedrice pe cele hexagonale ale octaedrului trunchiat. Poziția în care protonul acid stabilește legături, variază.

În iodura de fosfoniu, PH_4I, difracția cu neutroni a putut elucida simetria de coordinare a anionului de iodură și anume acesta e fixat în rețea prin 4 legături de hidrogen la 2,87 Å și prin alte 4, la 3,37 Å, geometria de coordinare fiind, după toate probabilitățile, fie dodecaedrică, fie de tetraedru tetrapiramidat. În toți acești compuși coordinanța protonului este doi. Se cunosc multe substanțe în care protonul depășește această coordinanță. Legăturile de hidrogen „bifurcate" sînt legături tetracentrice, întîlnite în special în compuși organici [3157]. Recent s-a putut dovedi că protonul își poate asuma și coordinanța 4-tetraedrică, cu atomi mai electronegativi, tot prin legături de hidrogen care fiind cu coordinanța 4, sînt pentacentrice. Anionul de azotat îi poate asigura protonului tetracoordinanța funcționînd, fie bidentat [802], fie mono-

Scanned with OKEN Scanner

dentat. Bischelatul protonului s-a găsit în structura unei sări de rodiu, $[Rhpy_4Cl_2]H(NO_3)_2$ cu următoarea geometrie de coordinare pentru acesta :

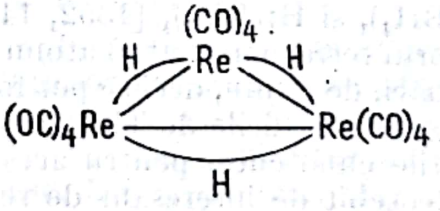


Protonul tetracoordinat cu anioni $NO_3^{\ominus}$ monodentaţi s-a găsit în săruri de următoarea compoziţie : $[M^{III}(NH_3)_6](NO_3)_3HNO_3$ în care M^{III} = Cr, Co, Rh [3043]. În aceste săruri există anionul trivalent $[H(NO_3)_4]^{3\ominus}$, în care protonul este anturat tetraedric de cîte un atom de oxigen de la cei 4 azotaţi, ceilalţi atomi de oxigen ai acestuia realizînd legături de hidrogen cu atomii din moleculele de amoniac coordinate. S-au preparat şi alte săruri similare [1043, 1079].

Toate aceste combinaţii sînt caracterizate prin faptul că protonul este anturat de atomii mai electronegativi, ceea ce justifică denumirea „legătură de proton".

Legătura de proton, de hidrogen, este forţa care alcătuieşte extrem de multe reţele cristaline (vezi unele exemple pentru atomi octacoordinaţi în [757, 809, 2957]), şi joacă un foarte mare rol în structura şi reactivitatea multor componente biochimice.

Atomul de hidrogen se leagă de atomi metalici cu electronegativităţi apropiate, prin covalenţe localizate generînd compuşi moleculari întocmai ca şi atomii de carbon sau siliciu. Tipici sînt din acest punct de vedere compuşii reniului, asigurîndu-i acestuia octacoordinanţa. Ca exemplu se poate da trimerul $[Re(CO)_4H]_3$ [1398, 2821], în care atomul de reniu are ca vecini 4 CO, 2H de punte şi 2 Re din triunghiul pe care aceşti 3 Re îl formează :



Se cunoaşte un tetramer similar al reniului $[HRe(CO)_3]_4$ [2596] a cărui structură este probabil de tip cuşcă în formă de tetraedru tetrapiramidat.

Reniu octacoordinat cu 5 atomi de H şi 3 molecule de derivaţi organici ai fosfinei, conţin compuşi ca $ReH_5[:P(C_6H_5)_3]_3$, aceştia fiind constituiţi din molecule izolate, aşa cum rezultă din studiul spectrelor de rezonanţă magnetică nucleară [579, 1864]. Un compus înrudit s-a sugerat ca intermediar în care ar exista atomul de osmiu octacoordinat $Cl(CO)[(C_6H_5)_3P]_3OsHD_2$ [3054].

Scanned with OKEN Scanner

Alţi compuşi similari preparaţi sînt :

$H_4M[RP(C_6H_5)_2]_4$: M = Mo, R = CH_3, C_2H_5, [1488, 2303], M = W, R = CH_3 [255]; $H_4M[P(C_6H_5)_2CH_2-CH_2-P(C_6H_5)_2]_4$; M = Mo [2303], W [255]; $H_4W[P(CH_3)_2(C_6H_5)]_4$ [255]; $H_6Os[P(C_6H_5)(CH_3)_2]_2$ [820].

Atomii de tehneţiu şi reniu pot da naştere unor hidruro-complecşi de tipul K_2MH_9 (M = Tc, Re) sau K_2MH_8 în care există grupe izolate de $MH_9^{2\ominus}$ respectiv $MH_8^{2\ominus}$, pe baza datelor din difracţia cu neutroni [1619, 1620]. Spectrele IR arată că vibraţia de alungire $\nu_{(Re-H)}$ are un maxim de absorbţie situat la 1846 cm^{-1} [1025, 1196] în K_2ReH_8 pe cînd în dimerul $K_6Re_2H_{14} \cdot 16H_2O$ acest maxim este la 1850 cm^{-1} [1092] puţin deplasat, fapt de aşteptat întrucît doi atomi de hidrogen sînt de punte deci realizează legături mai slabe.

Cu metalele ceva mai electropozitive, hidrogenul se poate lega covalent numai în compuşi organo-metalici, ca de pildă în di-hidruri bis-ciclopentadienilici $(\pi\text{-}C_2H_5)_2MH_2$: M = Ti, Zr, Hf, V, Mo, W [3226].

În aceste combinaţii metalul poate fi considerat a fi octacoordinat dacă ţinem seama că ciclopentadienilul funcţionează tridentat. Hidrogenul este monocoordinat, ca ligand la metal. Hidrurile simple ale acestor metale sînt însă cu un pronunţat caracter de aliaj : cristalizează în reţea de tip CaF_2 distorsionată. De pildă TiH_2 [1890] şi ZrH_2 [2571, 3263] ca şi HfH_2 [2775] sau ThH_2 [3279]. UH_3 este de tip Cr_3Si (v. p. 215) [3184].

Ca şi pentru aliaje şi pentru aceste hidruri există un domeniu relativ larg de „nestoechiometrie", de pildă $TiH_{1.5}$—$TiH_{1.97}$ [2775, 3263]. Structură de CaF_2 asemănătoare au şi hidrurile lantanidelor uşoare : LaH_2, CeH_2, PrH_2, NdH_2, (PmH_2?), SmH_2 [1364]. Aceeaşi reţea o are şi hidrura de crom. În aceste hidruri metalice hidrogenul este partenerul electronegativ cu coordinanţă 4-tetraedrică, iar atomii metalici — „electropozitivi" — sînt coordinaţi cu 8 atomi de hidrogen după un cub deformat. Un interesant tip de compuşi este acela al borohidrurilor metalelor de tranziţie *. Atît borul cît şi metalul sînt mai puţin electronegativi decît hidrogenul de aceea se poate vorbi de punţi de hidrură sau de „legături de hidrogen-anion" ca revers al legăturii de proton. Astfel s-au studiat $Ti(BH_4)_4$ [1352], $Zr(BH_4)_4$ şi $Hf(BH_4)_4$ [1352, 1471, 3172] în care metalul este octacoordinat, borul tetracoordinat, 8 atomi de H sînt monocoordinaţi iar ceilalţi 8-bicoordinaţi, de punte, deci se pot formula astfel : $M(H_2BH_2)_4$. Aceeaşi structură au şi borhidrurile de Th şi U [1352, 3172] fiind combinaţiile cele mai volatile cunoscute, pentru aceste metale, la numărul de coordinaţie 8. Este deosebit de interesant de remarcat că la temperaturi joase numărul de coordinaţie la metal creşte la 12. S-a stabilit că structura $Zr(BH_4)_4$ la —160°C este alta decît la temperatura ambiantă şi anume zirconiul este coordinat la 12 atomi de hidrogen încît formularea la această temperatură trebuie făcută astfel : $Zr(H_3BH)_4$ deoarece 12 atomi de H sînt de punte şi rămîn monodentaţi numai 4 [320].

În hidrurile metalelor alcaline şi alcalino-teroase atomul de hidrogen relativ mult mai electronegativ decît metalul, atinge numărul de coordinaţie cel mai mare şi anume 6. Hidrurile alcaline sînt de tip NaCl, iar

* Compuşi asemănători dau şi metale tipice ca Be sau Al, şi altele.

Scanned with OKEN Scanner

cele alcalino-teroase au o structură aproximativ hexagonal compactă pentru atomii metalici iar cei de hidrogen ocupă golurile octaedrice. În acestea din urmă există două valori deosebite pentru legăturile M—H iar atomii metalici ajung cîte doi să aibă distanțe mai mici decît în metal [3157]. De pildă în CaH_2 distanța cea mai scurtă Ca—Ca este de 3,60 Å pe cînd în rețeaua metalică este de 3,93 Å, ceea ce se explică printr-o puternică tendință de orientare a norului electronilor de valență astfel că densitatea crește și legătura se întărește iar distanța internucleară scade.

Legături de proton extrem de reactive le poate genera „superacidul" format prin amestecarea echimoleculară a pentafluorurii de stibiu cu acid fluoro-sulfonic, care duce la un agent de protonare atît de energic că poate declanșa reacții de condensare a hidrocarburilor :

$$SbF_5 + FSO_3H \rightarrow SbF_6SO_3H$$

$$SbF_6SO_3H + CH_4 \rightarrow SbF_6^{\ominus} + SO_3 + CH_5^{\oplus}$$

$$CH_5^{\oplus} \rightarrow CH_3^{\oplus} + H_2$$

$$CH_3^{\oplus} + CH_4 \rightarrow C_2H_7^{\oplus} \rightarrow C_2H_5^{\oplus} + H_2 \text{ , etc.}$$

ceea ce a făcut pe autorii reacțiilor de acest fel să denumească acest acid ca „acid magic" [2194].

Hidrogenul — ca și fluorul — nu cunoaște în rețele o coordinanță mai mare de 6. Hidrura sau fluorura de cesiu nu cristalizează în rețeaua CsCl deoarece *anionul* împiedică o dispersare prea mare a norului de electroni exteriori. Proprietățile catalitice interesante ale CsF își găsesc astfel explicația *.

4.1.2. LITIUL

Valență : 1

3 Li

Coordinanțe : (1), **4**, **6**, 8, (12)

Ca metal al grupei I A a sistemului periodic, litiul are o structură afînată de cub cu interior centrat, asumîndu-și astfel pentru atomii săi coordinanța 8. La un procent de 12,5% dintr-o covalență între cîte doi atomi din rețea (v. p. 71) caracterul difuz al norului revine la $n^2/1 = 4$. La temperaturi joase, litiul își modifică structura trecînd într-un aranjament compact, deci cu N.C. = 12 [210]. Unele aliaje de litiu au structură de CsCl ca de pildă LiPd [957], LiAg [1888, 1889], LiHg [3179], LiAl [1888, 3179] și LiTl [1887, 2431, 3179]. Octacoordinanța cubică pentru litiu se regăsește și în structuri de tip NaTl (vezi p. 292) la LiZn, LiCd, LiGa și LiIn [2287, 3179].

În aliajul Li_3Bi atomii de litiu se găsesc în golurile unui aranjament cubic compact de atomi de Bi între care se situează cei de Li astfel că se recunosc două feluri de atomi :

* Vezi la *Cs.* (p. 304—305).

Li_I coordinat cu $8Li_{II}$ cubic (și cu 6Bi — octaedric la distanță mai mare) și

Li_{II} — coordinat cu 4 Li_I tetraedric și 4 Bi tetraedric ca și în NaTl.

Această rețea este de tip Fe_3Al (vezi p. 292) [2287] care revine și aliajelor Li_3Hg [2287], Li_3Pb și Li_3Sb [2287].

Un alt tip de rețea cubică, cel de Cu_2MnAl (vezi p. 127, 128, 130) este propriu aliajelor Li_2MgSn [2083] și Li_2MgPb [2450].

În aliajul LiGe coordinanța reciprocă este 8 : 8 dar nu de simetrie cubică [1986]. Se aduc argumente experimentale și la starea lichidă pentru numărul de coordinație 8 a litiului, pe lîngă alte metale [964], urmărindu-se variația de densitate în funcție de temperatură. Structura cu numărul de coordinație 8 fiind afînată, legăturile dintre atomi se consideră a fi *dirijate*. Un număr de coordinație deosebit de mare, 16, i se atribuie litiului în aliajele $LiCu_{1.5}M_{0.5}$: M = Zn, Ga, Ge, acestea fiind cu structură de $MgCl_2$.

În compuși, litiul se coordinează obișnuit cu cîte 4 atomi electronegativi, uneori cu 6, cum este cazul halogenurilor sale. Structuri de rețele cubice cu interior centrat s-au găsit pentru următorii sulfați $(Na,Li)_2SO_4$ și $(Ag,Li)_2SO_4$, care dispun de goluri cationice care-i fac să fie deosebit de ușor conductibili [1680]. Litiul se poate integra într-o rețea de tip CaF_2 în compușii $0{,}5Li_2O \cdot U_2O_5$ [1558], $(Li_{0.5}Ln_{0.5})EO_4$ (Ln = lantanid, E = Mo, W) [380] sau în $LiLn_4Mo_3O_{15}F$ (Ln = lantanid). Obișnuit însă litiul într-o rețea de tip CaF_2 ocupă golurile tetraedrice, ca în compușii [MgLi]Sb [1732]; Li_2E : E = O, S, Te [1732, 3160] și Li_2Se [1732, 2497, 3160].

Coordinanța 8, dodecaedrică cu atomi de oxigen, s-a putut dovedi pentru unele bronzuri ca $Li_{0.30}V_2O_5$ [1039] sau în unii molibdați sau wolframați complecși [2785] ca :

$(Li,Na,K)La(MoO_4)_2$, $(Li,Na,K)Bi(MoO_4)_2$ și $(Li,Na,K)La(WO_4)_2$.

În ultimul timp s-au studiat numeroase sisteme în care litiul este conținut cu coordinanță dodecaedrică, de pildă :

$LiLn(MoO_4)_2$: Ln = La—Lu și Y [2051]

$Li_4Np(MoO_4)_4$ [2231]

$LiLn(WO_4)_2$: Ln = La—Lu [1610], Y [1610,1744]

Aceste rețele sînt de tip scheelit sau forme distorsionate ale acestuia. Probabil că tetrahidrogalatul(III) de litiu $LiGaH_4$ [3296] are o structură asemănătoare.

Se cunosc și rețele de tip granat în care litiul ocupă (pe lîngă pozițiile tetraedrice ca în $Na_3Al_2Li_3F_{12}$) și altele [1538], goluri octaedrice și chiar dodecaedrice :

$Ca_3[LiM^{II}]As_3O_{12}$; M^{II} = Mg, Co, Ni [2701]

$[M^{II}Ca_2][LiM^{II}]As_3O_{12}$; M^{II} = Mg, Co, Ni [2698]

$[Ca_{2+x}Li_{1-x}][M^{II}_2]As_3O_{12}$ M^{II} = Mg, Co, Ni [2701]

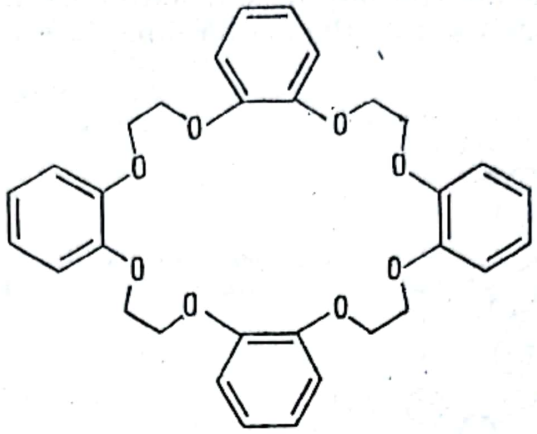
$[LiCa_2][M^{II}_2]As_3O_{12}$ M^{II} = Mg, Co, Ni [2701]

$Li_3Al_2Li_3F_{12}$ [1367]

Scanned with OKEN Scanner

În asemenea structuri litiul este forţat a-şi asuma coordinanţa 8 la formarea reţelelor respective.

Se cunosc complecşi cu liganzi octadentaţi din clasa polieterilor macrociclici, cu litiu, ca de pildă cu tetrabenzo(24)corona-8 :



[2294]

sau cu biciclodiaza-hexaoxan (hexaoxadiamina) [784] (v. p.250 şi 266).

Cu asemenea liganzi cationul metalic este mascat, de unde numele de „criptaţi" pentru complecşi metalici respectivi.

Litiul poate forma cuşti octaatomice prin tetramerizarea unor derivaţi organici, realizînd o geometrie cubică deformată, de tetraedru tetrapiramidat (p. 137 şi 138) în compuşii $(C_2H_5Li)_4$ [787, 3008] şi $[(H_3C)_3C—OLi]_4$ [1245].

Cuşca octaatomică a tetratio-tetraimidei îşi poate substitui atomii de hidrogen cu litiu : $(SNLi)_4$ [195].

Din datele cunoscute pînă acum putem conchide că litiul are coordinanţa 8 numai în compuşi în care reţeaua impune ocuparea golurilor de acest fel.

4.1.3. SODIUL

Valenţă : 1

11 Na

Coordinanţe : (3, 4) 6 **(7)**, **8**, 9, 10—12.

Octacoordinanţa sodiului elementar în formă de cub, caracteristică metalelor alcaline, în general, este o coordinanţă mică faţă de aranjamentul compact cu cîte 12 vecini, aranjament pe care acest metal şi-l asumă numai la temperaturi joase [210]. Caracterul mai difuz al norului electronic de pe stratul $n = 3$ şi anume $3^2/1 = 9$ face ca sodiul să fie un metal cu rază atomică mai mare, cu punct de topire mai scăzut decît litiul. Tendinţa mare de a-şi păstra acest număr de coordinaţie reiese şi din structura unor aliaje ale sale chiar în stare lichidă [964]. Unele aliaje ale sodiului în care acesta este octacoordinat sînt de tipul NaTl ca NaIn [2287, 2288] şi unele aliaje de litiu precum s-a spus (p. 289). Acest tip de reţea se poate deduce uşor din reţeaua de NaCl în care golurile tetraedrice sînt ocupate de o altă reţea de NaCl. Fiecare atom ajunge astfel să fie octacoordinat cubic dar cu cîte 4 vecini tetraedric, de acelaşi fel şi alţi 4 alternativ

diferiţi cum reiese din figura 196. Înrudirea dintre structurile de CsCl şi NaTl rezultă din tabelul 30.

În amalgamul $NaHg_2$ se regăseşte reţeaua de tip AlB_2, în care Na este coordinat bipiramidal-hexagonal [3197].

În reţelele cristaline ale compuşilor săi, sodiul are preferinţă de a se coordina cu atomi de oxigen sau de fluor. Coordinanţa lui variază în limite

Fig. 196. — Celula elementară a aliajului NaTl (11 = Na ; 81 = Tl).

foarte largi : în calcogenurile de tip antifluorină Na_2O, Na_2S, Na_2Se şi Na_2Te [1890, 2498, 3160] este coordinat tetraedric pe cînd în compuşi ca $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ are în jurul lui 9 atomi de oxigen coordinaţi, după un aranjament trigonal-prismatic, tripiramidat (v. p. 165). Se cunosc coordi-

TABELUL 30

Structura familiei de tip CsCl—NaTl]3179]

Compusul	Poziţiile atomilor în reţeaua dată în fig. 196			
	A	B	C	D
CsCl	Cs	Cs	Cl	Cl
NaTl	Na	Tl	Na	Tl
Cs_3Sb	Cs	Cs,Sb	Cs	Cs,Sb
Li_3Bi	Li	Li	Li	Bi
Fe_3Al (ordonat)	Fe	Fe	Fe	Al
Fe_3Al (dezordonat)	Fe	Fe	Fe,Al	Fe,Al
Bi_2OF_4	4Bi	2 O + 8 F		
NaY_3F_{10}	Na, 3Y	10 F		

nanţe şi mai mari, precum şi toate cele intermediare, 5, 6, 7 şi 8. Este interesantă hexacoordinanţa trigonal prismatică a sodiului din elpidită, $Na_2Zr[Si_6O_{15}] \cdot 3H_2O$ în care se recunoaşte poliedrul NaO_6 ca prismă trigonală în timp ce ZrO_6 este de un aranjament octaedric în acest compus [2154].

Cationul de sodiu se găseşte într-o reţea în care are o coordinanţă cubică, ca şi cesiul în CsCl, în fluorura dublă de itriu şi sodiu NaY_3F_{10}, în care şi Y are aceeaşi coordinanţă [2176, 3283, 3302]. Sodiu cubic octacoordinat se găseşte în $NaPt_3O_4$ (sau, mai exact, în $Na_xPt_3O_4 : 0 \leqslant x \leqslant 1$)

[1351, 1353, 3122, 3123], structura propusă pentru acest compus fiind redată în figura 197, dar care ar fi în legătură cu rețeaua de tip piroclor [1351].

O structură cu goluri cationice în care sodiul este octacoordinat în formă de cub, revine și sulfatului dublu de litiu și sodiu $(Na,Li)_2SO_4$ [1680, 2094] în care litiul este coordinat tetraedric.

Structuri cubice pentru sodiu revin și unor fluoruri complexe de tip CaF_2, ca de pildă $NaLaF_4$, Na_2ThF_6 [3279], α- și γ-Na_2UF_6 [1299],

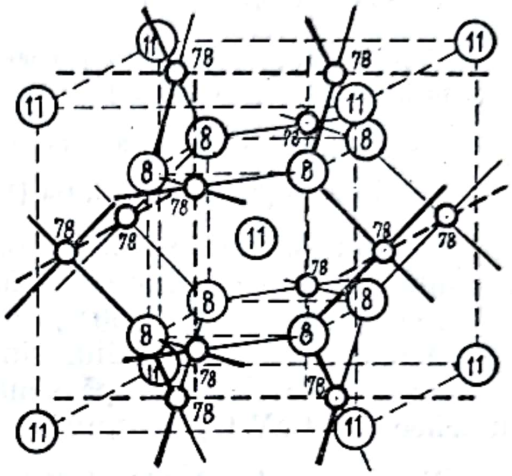


Fig. 197. — Structura propusă pentru $NaPt_3O_4$ [3160] (8 = O; 11 = Na; 78 = Pt).

Na_3AnF_8 (An = Pa, U, Np) [453], sau $NaCaCdYF_8$ [3159] în care cationii sînt distribuiți statistic în golurile cubice și care pot forma soluții solide chiar și cu CaF_2. Structuri de CaF_2 își asumă oxizii ternari cu uraniu ca de pildă $Na_2OU_2O_5$ ($NaUO_3$) [1558] și unele oxofluoruri ca $NaLn_4Mo_3O_{15}F$ (Ln = lantanid) [931].

Simetrie antiprismatică de coordinare se descrie pentru sodiu, în compușii $(Ca,Na)_2[(Mg,Al)(Al,Si)_2O_7]$ [395, 3116] și $Na_2Fe_5TiSi_6O_{20}$ [535].

Simetria de coordinare dodecaedrică pentru sodiu se cunoaște pentru multe tipuri de structuri. Astfel, tetrafluoroboratul de sodiu $NaBF_4$ este izostructural cu $CaSO_4$, aranjamentele dodecaedrice de NaF_8 fiind la fel cu cele de CaO_8 [1359]. Similară este și $NaAlF_4$ [2889]. Sodiu coordinat dodecaedric s-a găsit foarte frecvent în rețeaua de tip granat, $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$ sau $Ca_3Al_2(SiO_4)_3$ în care Ca are N.C. = 8, Al este coordinat octaedric iar siliciul, tetraedric. Suma coordinanței cationilor este 3.8 + + 6.2 + 3.4 = 48 astfel că coordinanța oxigenului trebuie să fie 4 (4.12 = = 48) și anume 1 față de siliciu și aluminiu și 2 față de calciu. Exemple de astfel de granați sînt :

$Na_3Al_2(PO_4)_3$ [2360, 2915, 2987]

$Na_3M^{III}_2(LiF_4)_3$: M^{III} = Ti, V, Cr, Fe, Co [2246], Al [1058, 2360, 2698, 2915]

$[Ca_2Na]M^{II}_2(VO_4)_3$: M^{II} = Mg, Co, Ni, Cu, Zn [229], Cu [1785, 1786], Ni [1785]

$Na_3Sc_2(VO_4)_3$ [2507]

$[Na_2Ln]M^{II}_2(VO_4)_3$: Ln = Pr, Nd, Sm—Er, Lu, Y; M^{II} = Mn, Co, Ni, Zn [2507]

$[NaCd_2]M^{II}_2(VO_4)_3$: M^{II} = Mn, Co, Ni, Zn [2507]

$Ca_2NaMn_2(EO_4)_3$: E = As [1444, 1848, 1850], V [2507]

$(Ca,Na)_3(Mg,Mn)_2(AsO_4)_3$ [481]

$Ca_2NaM^{II}_2(AsO_4)_3$: M^{II} = Mg, Co, Ni [2698, 2699]

$Na_3Cr_2(M^{V}O_4)_3$: M^{V} = As, V [2698, 2700], As [2700]

$Na_3Fe_2(AsO_4)_3$ [2700]

$Ca_2NaMg_2(AsO_4)_3$ [1444]

$Ca_3Fe^{III}_2(SiO_4)_3$ (substituiri parțiale, impurificări izomorfe cu NaTi în loc de $CaFe^{III}$ și Ti în loc de Si). [2915, 2928]

$[Na_{1,5}Ln_{1,5}]Cr_2(GeO_4)_3$: Ln = Sm—Yb, Y [2021]

$Na_3Te_2(M^{III}O_4)_3$: M^{III} = Al, Ga [1538]

Se cunosc multe soluții solide între granați de compoziție diferită, de pildă s-au obținut (pe cale hidrotermală) granați de $Ca_2NaMn_2(AsO_4)_3$ cu un conținut de 25%, 50% și 75% moli de $Ca_2NaMg(AsO_4)_3$ [1444].

Unele săruri de sodiu, simple sau duble, ori soluții solide conțin acest cation coordinat după simetria dodecaedrică prezentînd izomorfism cu scheelita, $CaWO_4$ și anume :

$NaEO_4$: E = I [231, 1293, 1394, 1522, 2702], Tc [2702], Re [1394, 2702]

$NaGaH_4$ (probabil) [3296]

$Na_2An(MoO_4)_3$: An = Th [1012], Np [1012, 2231]

$Na_4An(MoO_4)_4$: An = Th, Np [1012, 2231]

$NaLn(EO_4)_2$: Ln = lantanid E = Mo, W [380, 2053]

respectiv săruri duble în care cationul monovalent poate fi diferit înlocuind parțial sodiul : $(Li,Na,K)La[(Mo,W)O_4]_2$ sau $(Li,Na,K)Bi[MoO_4]_2$ sau $(Na,K)Ce(WO_4)_2$ [2785]. Datorită izomorfismului, complexitatea sărurilor de acest tip este uneori foarte mare, în toate păstrîndu-se raportul de 1 : 1 pentru simetria dodecaedrică : simetria tetraedrică, oxigenul fiind constant tricoordinat. Lucrări ce se ocupă de asemenea compuși sînt [561, 2051, 2471].

Un alt tip de rețea cu coordinare dodecaedrică defectă, ca în ipsos (v. p. 233) revine hidraților

$NaLn(SO_4)_2 \cdot H_2O$: Ln = La, Pr, Nd, Er, Y [2133].

Un alt tip de structură regăsită frecvent pentru multe săruri este acela al piroclorului, $Ca_2Sb_2O_7$ care are o rețea de tip fluorină deformată, cu deficiență în anioni. De aceea stibiul își asumă coordinanța 6 — aproximativ octaedrică — pe cînd calciul are o coordinanță egală cu 8, din care 6 vecini mai depărtați și doi mai apropiați. Suma coordinanței cationilor este $8 \cdot 2 + 6 \cdot 2 = 28$, deci oxigenului îi revine o coordinanță de $28 : 7 = 4$, ca și în granat, cu deosebirea că fiecare atom de oxigen este coordinat la cîte 2 atomi de Sb și 2 atomi de Ca în medie. În realitate din cei 7 atomi de oxigen se coordinează numai 6 la Sb deoarece astfel se ajunge la coordinanța $2 \cdot 6$ pentru cei doi atomi de Sb; cei doi atomi de calciu

Scanned with OKEN Scanner

însumează de la aceiași 6 atomi de O, un număr de coordinație egal cu 12, iar cel de al șaptelea atom de oxigen este tetracoordinat numai cu Ca, astfel că se ajunge la acești doi atomi la o sumă de 12 + 4 = 16, asigurînd octacoordinanța din rețea pentru atomii de Ca. Aceasta justifică formularea mai corectă $Ca_2Sb_2O_6O$, des utilizată. Cel de-al șaptelea atom de oxigen lipsește în unele structuri, dar aceasta nu modifică tipul rețelei. Weberita are o structură asemănătoare. Compuși de sodiu cu aceste structuri sînt în cea mai mare parte rezultați prin substituții izomorfe. Exemple sînt

$Na_2MgM^{III}F_7$: M^{III} = Al [520, 521], Ga, In, Sc, V, Cr, Fe	[578]
$NaM^{II}TiWO_6F$: M^{II} = Ca, Sn, Pb	[2028]
$Na_2TiWO_5F_2$, $NaSnTiNbO_5F_2$, $Na_2TiNbO_4F_3$	[2028]
$Na_xMg_xAl_{2-x}(F, OH)_6 \cdot H_2O$	[521]
$NaCaAlF_6 \cdot H_2O$	[649]
$NaSb^{III}Sb^{V}_2O_7$	[3018]

Octacoordinanța este descrisă fie ca 4 + 4 (antiprismatică), fie ca 2 + 4 + + 2 (dodecaedrică), de pildă în $NaCaAlF_6 \cdot H_2O$, calciul este înconjurat de 6F și 2O după o antiprismă deformată, pe cînd sodiul cu 8F. Alte exemple sînt :

	Impurificări izomorfe cu:	
$CaNaE_2O_6F$; E = Sb, Nb	–	[2513]
$(Ca, Na)_2Sb_2O_6(O, F, OH)$	Fe, Mn ; Tl	[2915]
$CaNaNb_2O_6(O,F,OH)$	Ce, K ; Fe	[2921]
$(Ca,Na)_2Nb_2O_6(O,F,OH)$	Y, Ce, Th, U ; Ti, Fe ; Ta, Ti	[2921]
$(Ca,Na_2)Nb_2O_5(OH)_2$	–	[2915]
$(Ca,Na)_2Ta_2O_6(O,F,OH)$	–	[2921]

Amestecuri izomorfe ce conțin sodiu la coordinanța 8 sînt :

$A_2B_2(O,OH,F)_7$: A = Ca, Na, B = Sb, Ti	[1849]
$A_xB_2O_6(O,OH,F)_z$: x = 2−1 și z = 1−0 ;	
A = Ca, Na, K, Fe, Ce, Th, Y, U : B = Sb, Nb, Ta, Ti, Fe	[2915]
ABU_2O_6F : AB = BaSr, NaBa	[1556]

Structură înrudită au $NaSbO_3$ [2663, 2915, 3162] și $NaClO_3$ [1580].

Compusul nestoichiometric $Na_xPt_3O_4$ se afirmă că are de asemenea rețea de piroclor [1351]. Unele minerale complexe pot include sodiu octacoordinat ca $(Y,Ce,Ca,Na,Th,U)[(Nb,Ta,Ti)_2O_6]$ [2922].

O altă structură cu numere de coordinație mari se cunoaște în burbankită : $A_3B_3(CO_3)_5$: A = Na, Ca ; B = Ca, Cr, Ba, Ln (lantanid). A sînt octacoordinați avînd simetria de coordinare ca și Pu în $PuBr_3$ iar B sînt decacoordinați [2096, 3097].

Sînt frecvente structurile în care coordinanţa sodiului are valori diferite în aceeaşi reţea ca de pildă în :

$\beta Na_2O \cdot 3B_2O_3$: Na are coordinanţele 6, 7 şi 8 [1682]

$Na_2Ca_2(CO_3)_3$: Ca are N.C. = 9, iar Na 8 şi 6 [777]

$NaSnF_5$: Na are coordinanţele 6 şi 8 [814]

$Na_2Zr[Si_6O_{12}(OH)_6]$: N.C. pentru Na = 7 şi 8 [1422]

$Na_3Cd_3[Si_6O_{18}]$ conţine 4 feluri de Na : Na_I cu N.C. = 7, Na_{II} şi Na_{III} cu N.C. = 6 şi Na_{IV} cu N.C. = 8 [2793] (indicii sodiului fiind cei cristalografici);

în $Na_2(Na,Mn)(Sr,Ca)Ln[(Zn,Mg,Fe,Mn)(Si_6O_{17})]$

Na,Mn au N.C. = 6 ca şi Zn, Mg, Fe, Mn,

pe cînd Na_2(Sr,Ca) şi Ln = La au N.C. = 8 [2832]

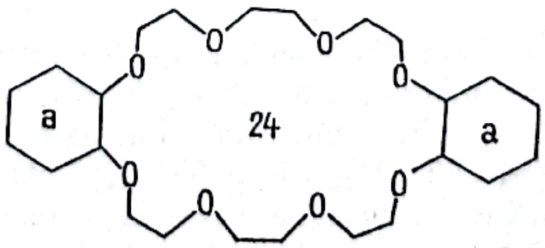
În toţi aceşti compuşi nu se redă forma, geometria de coordinare a sodiului, la fel ca şi în sărurile $NaAlSi_2O_6$ [2405] şi $K_{1.7}Na_{0.3}ZrSi_6O_{15}$ [984] despre care se spune numai că poliedrii de octacoordinaţie ai metalelor alcaline ţin laolaltă straturile de anioni.

Numeroşi alţi silicaţi sînt semnalaţi a conţine sodiu octacoordinat [181, 2308, 2309, 2631, 2964, 2966, 3116, 3166].

În cele mai multe determinări de structură se descriu poliedrii de coordinaţie ai elementelor cu valenţe superioare şi dispunerea acestora în reţea, dar nu se redă coordinanţa mare a cationilor cu grad de oxidare mic; se afirmă adesea doar că aceştia ocupă golurile din reţea. Mai mult, uneori se descrie poziţia lor fără să se lămurească coordinanţa. De pildă în $Na_8[SO_4(Si_6Al_6O_{24})]$, se descrie poziţia cationilor de Na care se situează la vîrfurile unui cub deformat, dar nu se spune coordinanţa acestora [2674].

Făcînd analogie cu structura peroxizilor alcalino-pămîntoşi cristalizaţi cu apă (v. p. 148 de pildă) este posibil ca şi $Na_2O_2 \cdot 8H_2O$ să conţină cationii de sodiu octacoordinaţi [976].

Este interesant că s-au putut obţine săruri cu unele metale ale unor polieteri ciclici. S-au sintetizat 33 astfel de eteri [2292] izolîndu-se săruri de Na, K, Rb, Cs, Tl(I), Ca, Sr, Ba La(III) şi Ce(III) cu anionii $SCN^{\ominus}$ şi $I_3^{\ominus}$. Dintre aceşti eteri ciclul de 24 atomi poate asigura numărul de coordinaţie 8 prin stabilirea de 8 cicluri pentaatomice fără tensiune, octaeterii avînd structura :



a = benzo-, ciclohexil- şi 2,3-nafto [2292]

sau cel de la p. 291 [2294].

Diamino-hexaeterii biciclici formează „criptați" [784, 3152] mascînd ionii de sodiu. Sodiu octacoordinat se întîlnește și în complecșii macrociclotetrolidelor, ca nonactina sau monactina [779] sau în sarea Na_{12}(mio-inositol)-hexafosfat · $38H_2O$ [327].

Terț-butanolatul de sodiu $(CH_3)_3C—ONa$ [1245] în formă tetrameră conține probabil Na și O la vîrfurile unui cub deformat tetraedric realizînd o structură de tip cușcă.

În unele structuri pot apărea coordinanțe variabile pentru sodiu dacă anionii tetraedrici în rețeaua în care se află dobîndesc rotație liberă ca în $NaClO_4$ [966, 2353] sau în $NaBF_4$ [2353].

Fără îndoială că octacoordinanța sodiului în rețele este încă insuficient cunoscută și frecvența ei este mai mare decît se cunoaște în prezent. Este de remarcat faptul că N.C. al sodiului variază în limite foarte largi și că octacoordinanța printre ele este întîlnit relativ frecvent în structurile cunoscute.

4.1.4. POTASIUL

Valență : 1

19 K

Coordinanțe : (3, 4), 6—12

Ca și celelalte metale alcaline, potasiul se prezintă în stare metalică octacoordinat, în rețeaua afînată, cubică cu interior centrat. Avînd disponibili $n^2 = 16$ orbitali cu același număr cuantic principal, caracterul difuz al legăturii metalice este mai pronunțat, care la coordinanța 8 are, precum se știe, 12,5 % dintr-o covalență. Tendința către octacoordinanță este păstrată și în stare lichidă [964] și probabil și în unele aliaje cu alte metale alcaline.

Coordinanța *cubică* a potasiului se întîlnește în compușii de tip CaF_2, de pildă în $KLaF_4$ sau în α K_2UF_6, în care cationii sînt situați dezordonat între ei în rețeaua cubică simplă de anioni $F^{\ominus}$ [3161, 3279]. Rețeaua oxidului ternar $K_2OU_2O_5$ (KUO_3) este de tip CaF_2, cu coordinanță cubică [1558]. Alți compuși cu structură similară sînt :

$KLn_4Mo_3O_{15}F$: Ln = lantanid [931]

$KLn(MO_4)_2$: Ln = lantanid, M = Mo, W [380]

Un aranjament cubic este descris pentru potasiu în sulfura dublă KCu_4S_3 care poate fi scris cu cupru mono- respectiv bivalent, astfel : $KCu^{I}_3Cu^{II}S_3$ [2565]. Coordinanța cubică deformată îi revine acestui cation în kaliborit $KMg_2HB_{12}O_{16}(OH)_{10}\cdot 4H_2O$ [683]. Deformarea constă în turtirea cubului după 100 [684], ceea ce ar duce la o formă de prismă rombică.

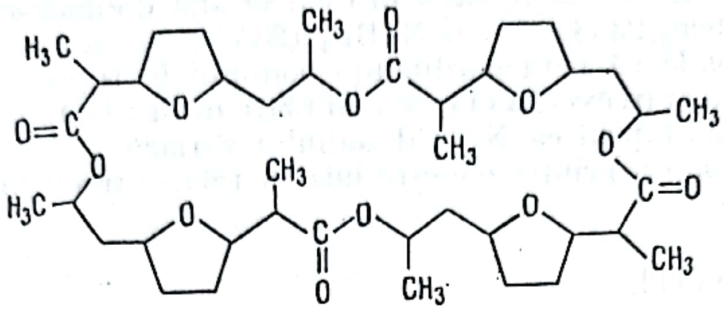
Coordinanța neobișnuită, forțată, cea tetraedrică o are potasiul în structurile de tip „anti-fluorină" în compuși ca :

K_2E : E = O [3160], S [1890, 3160], Se [1890, 2498, 3160], Te [1890, 3160]

Un aranjament mult mai neregulat descris ca fiind cubic îl are K în $K_2Ca(SO_4)_2H_2O$. În această sare toți atomii de K au cîte 8 atomi de O la vîrfurile unui cub foarte neregulat căruia îi lipsește un vîrf și are o față centrată, iar Ca are N.C. = 9 [686].

Scanned with OKEN Scanner

Compuşii organici, ca polieterii macrociclici pot antura cationii alcalini şi funcţionînd octadentat faţă de aceştia (vezi la Na) [2292]. Pentru potasiu prezintă o importanţă deosebită din punct de vedere biologic nonactina, un polieter şi o policetonă în acelaşi timp. Complexul acestuia cu potasiul posedă o mare specificitate antibiotică ceea ce constă în proprietatea specifică de a transporta $K^{\oplus}$. Structura complexului KSCN cu nonactina a cărei structură este



s-a stabilit a fi următoarea : ionul de $K^{\oplus}$ este octacoordinat cu cei 4 atomi de O din inelele furanice şi cu cei 4 atomi de oxigen ai grupelor cetonice, simetria de coordinare fiind aproximativ cea cubică, generîndu-se coloane de astfel de complecşi [779, 803, 1587].

Dibenzo-(24)corona(8), care fiind un hexa-eter funcţionează ca ligand hexagonal plan complexează potasiul din bromură, cristalizînd cu 2 moli de apă ce ocupă vîrfurile unei bipiramide hexagonale în jurul potasiului (v. p. 187).

Polieteri analogi octadentaţi saturează coordinanţa potasiului fără a se reţine apă [2294] ca şi diamino-hexaeterii biciclici care dau „criptaţi" [784, 3152] (vezi şi p. 303).

Ionul de potasiu, ca şi alţii alcalini, poate forma „criptaţi" cu diamino-polieteri biciclici, ca de pildă :

$$[N(CH_2-CH_2OCH_2-CH_2OCH_2-CH_2)_3NK]^{\oplus}SCN^{\ominus}$$ [785]

Un aranjament *antiprismatic* este descris pentru potasiu în $KH(HCO_2)_2$, —în care anionii formiat sînt legaţi prin protoni (O—H—O fiind de 2,45 Å)— [1723] ca şi în $KMnO_4$ [2236]. Întrucît poliedrii sînt deformaţi, s-ar putea considera aceştia ca fiind dodecaedri prin faptul că sînt cîte 4 vecini mai apropiaţi şi alţi 4 mai depărtaţi de cationi.

Coordinaţia *dodecaedrică* revine potasiului în structurile de tip scheelit [2471] ca în pertechnetatul de potasiu $KTcO_4$ [812] şi alte săruri analoage :

KEO_4 : E = Re [1394, 2785], Br [2777], I [1394, 2787], Ru [2787]

$KCrO_3E$: E = F [1394, 1570], Cl [1308]

$KLn(MoO_4)_2$: Ln = Ln [2051], Y [1616, 2583, 3082]

$KLn(WO_4)_2$: Ln = Ln [1609]

sau de tip huttonit ca în cromatul de lantan şi potasiu $KLa(CrO_4)_2$ [2695] sau de tip Th_3P_4 ca şi în sulfatul de potasiu şi magneziu $K_2Mg_2(SO_4)_3$ [1580].

Scanned with OKEN Scanner

Probabil că și în compușii următori rețeaua de scheelită este cea reală $KYCl_4$, $KAlCl_4$ [2889], $KGaH_4$ [3296], $KBrF_4$ [2186], $K[Al(NH_4)_4]$ [412].

Soluții solide conțin cationul de potasiu alături de Na sau chiar și Li, în coordinație dodecaedrică, cum sînt [2785]:

$M^ILa(M^{VI}O_4)_2$: M^I = Li, Na, K; M^{VI} = Mo, W

$M^IBi(MoO_4)_2$: M^I = Li, Na, K

$M^ICe(WO_4)_2$: M^I = Na, K

Compuși de tip piroclor cu K octacoordinat (2 + 6) sînt: $KSrU_2O_6F$, $KBaU_2O_6F$, $KPbU_2O_6F$ [1556] și $KNiCrF_6 \cdot H_2O$ [150]. Aceeași structură de piroclor s-a găsit și pentru compuși nestoechiometrici ca $K_x(W_{1-x}Nb_x)O_3$ și $K_x(W_{1-x}Ta_x)O_3$. La compoziția $K_{0.5}(W_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ respectiv $K_{0.5}(W_{0.5}Ta_{0.5})O_3$ s-a găsit o structură cubică de CaF_2 [2461].

Potasiul este descris a avea *coordinanța prismatic trigonală+2* în sărurile: K_2MoO_4, K_2WO_4 și β-K_2SO_4 [1053].

Multe structuri sînt descrise sumar, fără specificarea formei de octacoordinare pentru potasiu. Așa sînt compușii $KZnCl_3 \cdot 2H_2O$, (în care potasiul coordinează 7 atomi de oxigen și unul de clor) [417, 2935], $KFeS_2$ [372] (fig. 198) și $KFeSe_2$ [440], K_2BeF_4 [2135] sau $K[B_5O_6(OH)_4] \cdot 2H_2O$ [3289].

Structură deosebită prezintă $K_2Ti_2O_5$ în care pe lîngă potasiul octacoordinat „cu un curios aranjament asimetric", titanul apare cu coordinanța neobișnuită de 5 [71]. În bronzul de molibden și potasiu roșu, $K_{0.26}MoO_3$, între octaedrii deformați de MoO_6, K ocupă poziții intersti-

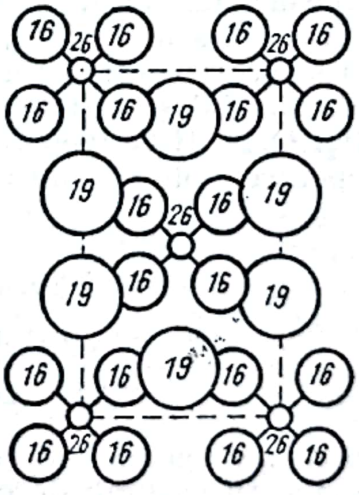
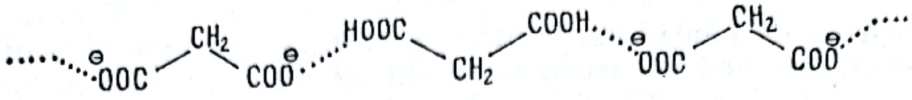


Fig. 198. — Proiecția celulei elementare a $KFeS_2$ [3156] (16 = S, 19 = K și 26 = Fe).

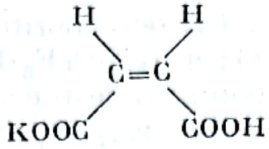
țiale neregulate, octacoordinate [2882], la fel și în $K_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ [1054]. Potasiu octacoordinat cu 8F se întîlnește în $K_2[MoO_2F_4] \cdot H_2O$ [1166].

Se cunosc mulți oxalați în care potasiul este octacoordinat ca de pildă $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ [595, 2290], $K_2C_2O_4 \cdot H_2O_2$ [2291] sau săruri duble, $CuK_2(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ [3086, 3087]. Este deosebit de interesantă structura malonatului acid de potasiu $KH[H_2C(COO)_2]$. În rețeaua cristalină nu se

află anionul de malonat acid, ci structura este alternantă prin acid malonic şi malonat bivalent, legaţi prin legături de hidrogen [2258] :

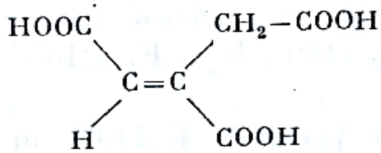


Legăturile de hidrogen sînt puternice, iar cationii de potasiu coordinează atomii de oxigen în jurul lor legînd lanţurile între ele în acest fel. În opoziţie cu această structură este dată aceea pentru maleatul de hidrogen şi potasiu



în care se specifică octacoordinaţia pentru K şi formularea se dă asimetric [751]. Este posibil ca la o analiză mai atentă, mai precisă să se găsească şi pentru acest compus o structură analoagă malonatului acid, mai simetrică.

Acidul *trans*-aconitic,



formează o sare mono-potasică în care acest cation este octacoordinat cu 8 atomi de O, fiind şi chelatizat bidentat cu 7 atomi din anionul *trans*-aconitat [750].

Alături de sodiu, s-a găsit potasiu octacoordinat într-un zirconosilicat şi anume în $K_{1.7}Na_{0.3}ZrSi_6O_{15}$ în care poliedrii de $(K,Na)O_8$ ţin laolaltă straturile formate din SiO_4 şi ZrO_6 [984]. Număr de coordinaţie opt are potasiul şi în $K[Th_2(PO_4)_3]$ — Th avînd N.C. = 9 — [1945] ca şi în $K_4H_2I_2O_{10} \cdot 8H_2O$ [950]. Alte săruri în care s-a semnalat octacoordinanţă pentru potasiu sînt :

$K_2Mo_4O_{13}$ [1756]

α-$K_2O \cdot 5B_2O_3$ [1681]

$K_2[B_5O_8(OH)]2H_2O$ [1902]

K_4MX_6 : M = Zn, Cd, Pb(II); X = Cl, Br [274]

Se cunosc germanaţi şi silicato-germanaţi sintetici, structural identici cu silicaţii naturali de potasiu în care se întîlnesc inele octaatomice, ca de pildă în $KAlGe_3O_8$ [1593] şi în $KM^{III}E^{IV}_3O_8$: M^{III} = Al, Ga, Fe, E^{IV} = Ge, Si [2309].

În calitatea sa de cation monovalent potasiul ca şi alte metale alcaline, îşi poate asuma în anumite structuri o coordinanţă variabilă. Astfel în xantatul de potasiu $K[S_2COC_2H_5]$, K_I este coordinat cu 6 S şi 1 O şi K_{II} cu 7 S şi 1 O [1954]. În metasilicatul acid de potasiu $K_4[HSiO_3]_4$ potasiul are N.C. = 6 şi N.C. = 8 neregulat [1328], în polifosfitul de

potasiu, $(KPO_3)_n$, același cation are coordinanța 7 și 8 [1510] ca și într-un telurat de potasiu $K_4[Te_2O_6(OH)_4](H_2O)_x$ $x = 7{,}3$ [1776]. Există săruri de potasiu în care coordinanța poate avea chiar trei valori diferite. Astfel în $K_3[MoCl_6]$, cei trei K au N.C. = 8, 10 și 11, într-o rețea de tip perovskit deformat [62], iar în bicromatul de potasiu $K_2Cr_2O_7$ se întîlnesc 4 feluri de atomi și anume [1699]:

K_I și K_{II} cu N.C. = 7 — prismă trigonală + 1,

K_{III} cu N.C. = 6 — „octaedru turtit",

K_{IV} cu N.C. = 8 — 7 O la 2,88 Å și 1 O la 2,69 Å.

Structura cristalină a K_3VS_4 se remarcă printr-o foarte mare diferență de coordinare ale celor două feluri de K ce se găsesc în această sare [272]:

K_I și S_I au coordinanță 8,

K_{II}, S_{II} și S_{III} au coordinanță 4.

Perxenatul de potasiu nonahidratat, $K_4XeO_6 \cdot 9H_2O$ se remarcă printr-o structură în care întîlnim patru feluri de coordinări pentru K și anume:

K_I și K_{II} au cîte 6 atomi de O din apă și 2 din anion,

K_{III} are 7 atomi de O din apă și unul din anion,

K_{IV} are 7 atomi de O din apă și 2 din anion,

acesta avînd numărul de coordinație 9.

Prin faptul că KBr și KI cu 4 moli de tiouree dau aducți în care coordinarea este după o prismă rombică deformată, cum s-a stabilit cu raze X [354], nu este exclus ca printre compușii similari cunoscuți de multă vreme să se numere și unii cu potasiu octacoordinat, ca de pildă $KBr \cdot 4S \cdot 4H_2O$ sau $KI \cdot 4S \cdot 4H_2O$ unde S este sarconină, N-metilglicină [2333].

Terț-butil-oxidul de potasiu — ca și cei de litiu și de sodiu — există ca tetramer de tip cuban deformat spre tetraedru tetrapiramidat (p.137 și 138), $[(H_3C)_3COK]_4$ [1245], nucleele atomilor de K și de O aflîndu-se la vîrfurile poliedrului.

Nerigiditatea în baza liberei rotații a anionului $ClO_4^{\ominus}$ din perclorat de potasiu ce apare la circa 300°C [966] dovedește că există și săruri ale acestui cation care dispun de o geometrie variabilă de coordinare.

Ca și sodiul, potasiul se remarcă printr-o mare tendință de a-și modifica numărul de coordinație după cum impune simetria în cristalele sărurilor în care este conținut.

4.1.5. RUBIDIUL

Valență : 1

37 Rb

Coordinanțe : (4), 6—13

Ca metal, rubidiul, cristalizat în rețea cubică cu interior centrat, are norul electronilor de valență mai difuz decît potasiul ($n^2 = 25$). În compuși este coordinativ mult înrudit cu homologul său inferior.

Halogenurile de rubidiu, RbCl, RbBr şi RbI cristalizează în reţeaua NaCl, ca şi KCl. La presiuni înalte (mai mari de 5000 kg/cm² aceste halogenuri adoptă structura de CsCl [3175]; la temperaturi joase RbCl trece de asemenea la această structură [3102].

O structură defectă, cu goluri anionice, de tip $CaUO_4$ revine diuranatului de dirubidiu $Rb_2U_2O_7$ [1653] şi probabil aceeaşi structură o are şi fluorura complexă Rb_2UF_6 care în urma deformării conţine lanţuri de dodecaedri trigonali [1685].

Oxidul şi sulfura de rubidiu Rb_2O şi Rb_2S [3160] au o structură cubică de tip anti-CaF_2, deci cu metalul alcalin coordinat *tetraedric*.

Octacoordinanţă de *prismă rombică* deformată pentru rubidiu s-a găsit în aducţi ai tioureei cu halogenurile de rubidiu [354] ca : RbBr·4 [tu] [354] şi RbI 4[tu] [354, 1684]. Ca şi potasiul ar fi posibil ca în aducţii cu sarcozină Rb să aibă N.C. = 8 ca în RbBr·4 sarcozină·$4H_2O$.[233].

Antiprisma deformată ca poliedru de complexare pentru rubidiu s-a atribuit fluorurii duble de litiu şi rubidiu, $RbLiF_2$ ($CsLiF_2$ fiind izostructurală) [504].

Aranjament *dodecaedric* deformat în jurul rubidiului s-a găsit în $Rb_2C_2O_4 \cdot H_2O$ ca şi în sarea izomorfă $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ [2290]. În aceste săruri apa poate fi înlocuită cu apă oxigenată, cationii rămînînd octacoordinaţi [2291]. Unii fluorouranaţi de rubidiu dubli au structură de piroclor $RbMU_2O_6F$: M = Pb, Sr, Ba [1556].

Numeroase structuri de tip scheelit s-au semnalat la compuşii de rubidiu, mai ales în ultimul timp :

$RbLn(MoO_4)_2$: Ln = La (forma α) [3023], Pr [1615, 3084], Ln şi Y [2051, 2052, 2583]

$RbReO_4$ [1384] şi probabil $RbGaH_4$ [3296]

Fluorocomplecşi de K şi Rb ai beriliului au anioni de $BeF_4^{2\ominus}$ ce se coordinează în reţea prin fluor la metalul alcalin şi îi conferă acestuia numărul de coordinaţie 8 [2135]. În $RbFeSe_2$ coordinanţa rubidiului faţă de selen este de asemenea 8 [440], ca şi sarea analoagă de potasiu, pe cînd în $CsFeSe_2$ N.C. al cesiului faţă de Se este 10. În sărurile $Rb_2M(CN)_42H_2O$: M = Pd, Pt [845] rubidiul este la fel octacoordinat.

În cîţiva compuşi, $Rb_2Mo_4O_{13}$ [1756], $RbHCO_3$ [1589], [*p*-$(NC)_2CC_6H_4C(CN)_2$]Rb [1356], $Rb_2[S_2C_2(CN)_2] \cdot H_2O$ [825], s-a semnalat octacoordinanţa rubidiului, fără specificarea geometriei de coordinare.

Tetracianato-(7,7,8,8)-chino-dimetanatul de rubidiu [1356] are structura cu rubidiul octacoordinat la —160°, iar dimercaptomaleo-nitril-dirubidiului îi revine o structură polimeră $[Rb(H_2O)]_n[RbS_2C_2(CN)_2]_n$ [825] în care cationul conţine Rb cu N.C. = 7 iar anionul, cu N.C. = 8.

Coordinanţă variabilă pentru rubidiu s-a determinat în bicromat $Rb_2Cr_2O_7$ [2239] (N.C. = 8 şi 9) şi în hexabromo-talat(III) $Rb_3TlBr_6 \cdot 8/7H_2O$ [1396] în care dintre cei trei Rb, coordinativ distincţi, unul este anturat de $8H_2O$.

În percloratul de rubidiu (Rb avînd N.C. = 12) apare rotaţia liberă a ionului $ClO_4^{\ominus}$ la 279°C [966] cînd limita inferioară a coordinanţei scade la 8.

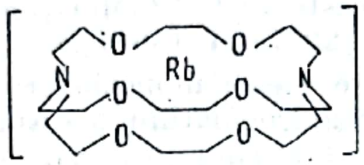
S-au preparat feldspaţi sintetici cu germaniu şi rubidiu [1593, 2309] ce conţin inele octaatomice.

Scanned with OKEN Scanner

O clasă de compuși nestoechiometrici, cu formula $M_x^{\oplus}A_x^{3\oplus}Ti_{2-x}O_4$ unde $0{,}60 < x < 0{,}80$ și $M^{\oplus}$ este Rb respectiv Cs, conține aceste metale în rețea octaccordinate (A = Mn de pildă). S-au obținut un număr de compuși izomorfi în care Rb este înlocuit cu Cs iar Ti cu metale bi- și trivalente (în poziții octaedrice) [2470].

Octaeterii ciclici care dau complecși cu $Na^{\oplus}$ și cu $K^{\oplus}$, pot da aceiași compuși și cu $Rb^{\oplus}$ și cu $Cs^{\oplus}$ [2292, 2294].

Diamino-hexaeterii biciclici dau de asemenea „criptați" cu unele săruri de rubidiu [784, 1998]. Hidratul tiocianatului respectiv are o geometrie de prismă trigonală pentru cei 6 atomi de O pe normalele fețelor trigonale aflîndu-se doi atomi de N :



$SCN \cdot H_2O$ [1998, 3150]

Sărurile de rubidiu au fost relativ puțin cercetate privitor la structura lor, dar este evident faptul că octacoordinanța acestui element este precumpănitoare.

4.1.6. CESIUL

Valență : 1

55 Cs

Coordinanțe : 6—12

Deși cesiul metalic păstrează aceeași structură de rețea cubică cu interior centrat, ca și toate celelalte metale alcaline, în compuși acest element depășește adesea numărul de coordinație 8. Dealtfel cesiul este singurul metal alcalin care la presiune înaltă se poate transforma într-o structură compactă cu 12 vecini [210]. Caracterul difuz al învelișului atomic exterior ($n^2 = 36$) și electronegativitatea minimă duce la valori minime pentru densitatea de electroni ceea ce la numere de coordinație mari se aproximează la „interacțiuni ionice" sau relații „ionice".

Octacoordinanța *cubică* revine cesiului în halogenurile de cesiu — exceptînd CsF, de tip NaCl, care este dotată cu proprietăți catalitice excepționale (v. mai departe). Aceeași structură o au cianura și sulfhidratul de cesiu [3175]. Densitatea mică de electroni între ioni dă posibilitatea anionilor $CN^{\ominus}$ și $SH^{\ominus}$ să se poată roti liber și prin aceasta să-și poată asuma o simetrie sferică în punctele rețelei din CsCN și CsSH. Coordinanță cubică își asumă cesiul și în dihidratul clorurii duble de mangan și cesiu, $CsMnCl_3 \cdot 2H_2O$ [1487]. Cesiul este coordinat după un cub ușor deformat în complexul fluorurii cu tiouree care conține 2 moli de apă de cristalizare, $CsF[SC(NH_2)_2]_4 \cdot 2H_2O$ [351]. Clorura de cesiu reține numai un mol la aceeași cantitate de tiouree, $CsCl[SC(NH_2)_2]_4 \cdot H_2O$ [352], iar bromura și iodura sînt cunoscute fără apă de cristalizare, fiind posibil să se obțină și clorura fără apă de cristalizare [354]. În toți acești compuși deformarea cubului este aproximată la o prismă rombică, și ea deformată, ca poliedru de coordinare pentru cesiu. Sărurile izomorfe $CsTcO_4$, $CsReO_4$

și $CsIO_4$ ortorombice conțin de asemenea cesiul coordinat după o prismă rombică [812].

O structură cubică cu interior centrat defectă are sarea complexă $CsUF_7$ [2595] din care cauză coordinanța este de 7, astfel că se poate scrie formula de coordinație $Cs^{[7]}U^{[7]}F_7^{[1+1]}$.

Coordinanță *antiprismatică* mult deformată își asumă cesiul (ca și rubidiul) în fluorura dublă $CsLiF_2$ [504]. $CsBeF_3$ conține de asemenea cesiul octacoordinat [2877]. Tetrakis-(hexafluoro-acetil-acetonato)-itratul de cesiu $Cs[Y(hfacac)_4]$ conține cesiul anturat cu 8F de la cîte doi anioni formîndu-se coloane prin cesiul octacoordinat [270, 1793, 1796].

Se cunosc molibdați dubli de cesiu și lantanide cu rețeaua scheelitei sau cu forme distorsionate ale acesteia: $CsLn(MoO_4)_2$: Ln = La [2051, 3084], Pr [1616], Yb [2051], Lu [2051], Y [3084].

Aceeași rețea de scheelită revine și monotioperrenatului de cesiu $CsReO_3S$ [1658] și probabil și tetrahidrogalatului acestui element $CsGaH_4$ [3296].

Octaeterii ciclici menționați la litiu, sodiu, potasiu și rubidiu formează și cu cesiul complecși probabil octacoordinați [2292, 2294]. Similar se formează „criptați" [784, 3152].

În compuși nestoechiometrici cesiul își asumă coordinanța 8 de pildă în oxiclorura de uranil și cesiu $Cs_xUO_2OCl_x$ (x este aproximativ 0,9) [54] sau în clasa de compuși $M^I_xA^{III}_xTi_{2-x}O_4$ $(0{,}6 < x < 0{,}8)$ în care M^I_x poate fi Rb sau Cs sau amestecul lor [2470].

Bronzul de molibden Cs_xMoO_3 : $x \cong 0{,}25$ [2129] conține de asemenea cesiu octacoordinat neregulat, în cantitate mică.

Sărurile în care numărul de coordinație este variabil și mai mare decît 8, se cunosc de asemenea. Astfel, în fluorura dublă de cesiu și beriliu, de compoziție Cs_2BeF_4, există două feluri de cesiu, Cs_I cu N.C. = 8 și Cs_{II} cu N.C. = 10 [2418] spre deosebire de $CsBeF_3$, care conține toți ionii de Cs la coordinanța 8 [2877]. În sulfura dublă de cesiu și fier, $CsFeS_2$, cesiul este octacoordinat [439] pe cînd în seleniura analoagă, $CsFeSe_2$, cesiul are numărul de coordinație 10 [440].

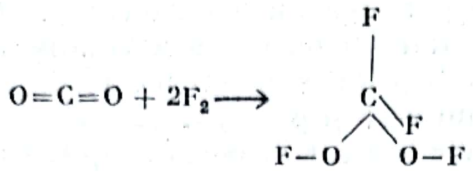
S-au preparat unii silicato-germanați sau chiar germanați cu structura feldspaților, ce conțin inele octaatomice, în care cationul alcalin este cesiul

$$Cs[M^{III}E^{IV}_3O_8] : M^{III} = Al, Ga, Fe; E^{IV} = Si, Ge \text{ [2309]}.$$

Percloratul de cesiu, $CsClO_4$, conține cesiul cu N.C. = 12 pînă la temperatura de 213°C cînd apare rotația liberă a anionului perclorat [966], așa că limitele de coordinare pentru cesiu devin 8 și 24.

Tendința cesiului de a-și asuma coordinanță mare în cristale reiese și din faptul că halogenurile inferioare — fluorura și clorura — complexate cu tiouree reține apă în rețea [351, 352]. O altă proprietate remarcabilă ce rezultă din tendința cesiului pentru numere de coordinație mari este aceea de catalizator a fluorurii de cesiu în unele reacții de fluorurare. CsF conține cesiul coordinativ nesaturat, aceasta fiind de tip NaCl deci cu N.C. = 6. În prezența fluorului gazos cesiul de la suprafața rețelei cristaline fixează moleculele de fluor, labilizînd în același timp legătura

F—F care activată în acest fel poate reacţiona uşor, ca de pildă :



[1361]

Labilizarea legăturii O—F din OF_2 prin CsF face posibilă reacţia :

$$OF_2 + 2COF_2 \longrightarrow F_3C-O-O-O-CF_3 \qquad [70]$$

Se cunosc multe astfel de reacţii şi s-a observat că CsF folosită anterior la o reacţie de fluorurare reacţionează mult mai bine decît CsF nefolosită, KF şi RbF sînt mult mai puţin potrivite să fie folosite în astfel de catalize.

Odată cu astfel de consideraţii se poate admite ipoteza după care nu este exclusă oxidarea cesiului la grade de oxidare mai înalte. Dacă elementul 54 Xe se poate oxida pînă la 6+ (sau chiar 8+), cesiul ca elementul 55 ar putea fi forţat la grade de oxidare 3+ sau 5+ cu fluor sau oxigen, ca agenţi de oxidare.

4.1.7. FRANCIUL

Valenţă : 1

87 Fr

Coordinanţe : 6—12

Pînă în prezent acest element nu este disponibil în atît de mari cantităţi ca să i se poată studia proprietăţile în amănunţimea cu care este posibil acest lucru la celelalte metale ale grupei sale. Se pot face unele previziuni, extrapolînd trăsăturile cesiului. Astfel, este de aşteptat ca franciul elementar să prezinte o structură cubică cu interior centrat, halogenurile să fie de tip CsCl în afară de FrF care din cauza fluorurii să fie de tip NaCl, şi ca atare să fie coordinativ nesaturat, avînd posibilitatea de a cataliza chiar mai uşor reacţiile pe care le provoacă fluorura de cesiu.

4.2. GRUPA II A

4.2.1. BERILIUL

Valenţă : 2

4 Be

Coordinanţe : (2) 4, 6, (8), 12

Ca metal, beriliul se prezintă într-un aranjament compact şi anume în cel hexagonal cu număr de coordinaţie 12, număr foarte mare în raport cu coordinaţia 4, obişnuită în compuşii săi. În stare elementară atomul de beriliu realizează cu fiecare din vecini $\frac{2}{12}$ adică aproximativ 17% dintr-o covalenţă, caracterul difuz al norului este cel mai puţin pronunţat întrucît $n^2 = 4$.

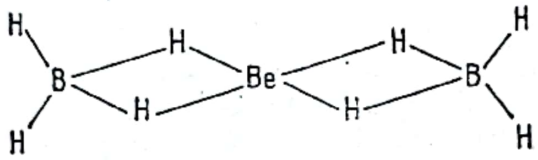
Nu se cunosc compuși tipici de beriliu în care acesta să fie octacoordinat. Unele aliaje ale sale, se pare, că au o structură de CsCl cum este CuBe [860, 1887, 1889, 3180], dar cu oarecare aranjament întîmplător pentru componenți și deci poate fi privit și ca structură cubică cu interior centrat, numită structură β, cum este și β-Cu_2Be [2287].

Structura cubică cu interior centrat [1886] de tip CsCl s-a semnalat și pentru alte două aliaje ale beriliului : CoBe [860] și NiBe [860, 1887].

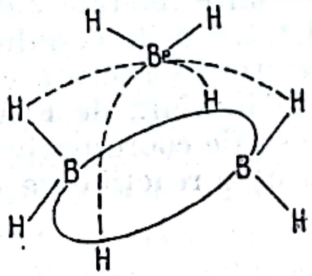
În aliajul $ZrBe_2$ [3197] care este de tip AlB_2, beriliul formează straturi hexagonale asigurînd coordinanța 12 la Zr în formă de prismă hexagonală, permițînd o coordinanță reciprocă de bipiramidă hexagonală între atomii de zirconiu.

S-au încercat unele substituiri izomorfe ale manganului în spessartin $Mn_3Al_2(SiO_4)_3$ [1204, 1385, 1386] cu alți ioni metalici, constatîndu-se o bună „solubilitate" între Mn și Be, ceea ce denotă că beriliul poate fi forțat să ocupe poziții dodecaedrice în rețele de tip granat pe cînd bariul sau zincul, de pildă, nu [1204, 1355].

Este interesantă structura tetrahidruro-boratului de beriliu $Be(BH_4)_2$ în care s-ar putea admite N.C. = 4 pentru Be :



Cele 4 legături tricentrice ar asigura beriliului coordinanța tetraedrică. Determinări fizice au arătat însă că structura acestui compus este cu totul alta, beriliul coordinînd 6 atomi de H în jurul său :



Dacă sînt considerați și atomii de bor, se poate admite o coordinanță de 8, cu totul particulară pentru atomul de beriliu.

Derivați ai alchil-beriliului s-au preparat ca tetrameri cărora li s-a stabilit structura de tip cuban (tetraedru tetrapiramidat, p. 137 și 138). Asemenea substanțe sînt :

$[RBeOR']_4$: R = $-CH_3$, R' = $-(CH_2)_2-OCH_3$, $-NC(CH_3)_2$, 8-qu [645], $-C_6H_5$, $-CH_2C_6H_5$, $-Si(CH_3)_3$ [2084]

R = $-C_2H_5$, R' = $-(CH_2)_2-OCH_3$ [645]

$[RBeSR']_4$: R = $-CH_3$, R' = $-C(CH_3)_3$ [644]

R = $-C_2H_5$, R' = $-C_2H_5$, $-CH(CH_3)_2$, $-C(CH_3)_3$ [644]

În toți acești compuși, atomii de beriliu ocupă alternativ vîrfurile poliedrului cu atomii de oxigen, respectiv de sulf.

Scanned with OKEN Scanner

4.2.2. MAGNEZIUL

Valență : 2

12 Mg

Coordinanțe : 4, 6, 8, 12

Structura cristalină a magneziului metalic este cea hexagonală compactă. Procentul de covalență cu care este legat de cei 12 vecini este același ca și la Be, însă caracterul mai difuz al norului electronic ($n^2 = 9$) la acest element duce la un punct de topire mult mai scăzut (657°) față de p.t. pentru Be (1280°). După topire, magneziul are preferință pentru numărul de coordinație 8 [964].

Unele aliaje de magneziu au structură de CsCl, cum sînt LiMg(?) [1887], SrMg [860], AgMg [1887, 2431, 2498, 3212], MgTl [2431, 3179], ScMg [2658], YMg [860] și LnMg : Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm [860, 1706], Ln = Gd [1413]. Alți autori [1666] au obținut aliaje de tip CsCl cu Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm și Lu. S-a observat că Eu și Yb nu pot da astfel de aliaje. Aceste metale sînt acelea pentru care lipsește în substratul *f* un electron la semicompletare, respectiv la completare.

Alte aliaje de magneziu cu structuri cubice sînt de tip Cu_2MnAl : (v. p. 127, 128, 130), Li_2MgSn [2079], Li_2MgPb [2450], Ni_2MgIn [1911] de tip Fe_3Al : (v. p. 127—130, 292), Mg_3Ln : Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm [860, 1412]; de tip $MoSi_2$: (v. p. 135), $MgHg_2$ [2287].

Aliaje de tip CaF_2 (p. 127 și 128) ca $MgPu_2$ [1890] conțin de preferință magneziul în poziții tetraedrice de coordinare (structură anti-CaF_2) : Mg_2E : E = Si, Ge, Sn, Pb [1890, 3164], Sn [1732], Mg_2As [1480]; (MgLi)E : E = As, Sb, Bi [1732].

Oxizii unor metale trivalente în soluții solide cu oxidul de magneziu cristalizează în rețea de tip CaF_2 [2910].

Simetrie antiprismatică pătratică în straturi se realizează în aliajul ternar $CeMg_2Si_2$ [3320], iar de bipiramidă hexagonală, în rețeaua de tip AlB_2, în MgB_2 [1732, 3197].

S-a putut prepara un uranat(V) de magneziu cu structură de CaF_2 și anume MgU_2O_6 [1558], ca și unii uranați nestoechiometrici, $MgU_3O_{9,00}$ și $(Mg,U)O_{2\pm x}$ și altele [2373]. În aceste rețele magneziul este coordinat cubic de către oxigen. Wolframatul de magneziu poate fi inclus în rețele de tip $CaWO_4$ existînd relații de izomorfism cu limite de miscibilitate. Astfel este posibil ca magneziul să-și coordineze atomi de oxigen într-un aranjament dodecaedric [763]. Se pare că sarea dublă $K_2Mg_2(SO_4)_3$ este de tip Th_3P_4 [1580] astfel că magneziul ca și potasiul sînt octacoordinați dodecaedric, dar asemănarea se poate face și cu granații. Unele sulfuri duble au de asemenea structură de tip Th_3P_4 : $MgLn_2S_4$: Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb, Y [980].

În structuri de tip granat, magneziul este coordinat dodecaedric în unii compuși ca : $Mg_3M_2(SiO_4)_3$: M = Al [677, 1073, 2915, 3233], Cr [677, 2174, 3233].

S-au caracterizat structural unele soluții solide cu rețeaua granaților în care magneziul ocupă goluri dodecaedrice [1385, 2175, 2941]. Se cunoaște o sare complexă de tip piroclor în care magneziul este octacoordinat și anume în $(Na_2,Mg)F_23Al(F,OH)_3.2H_2O$ [2222].

Scanned with OKEN Scanner

Hexametil-fosfa-triamida $[(CH_3)_2N]_3PO$[=HMe] în mediu neapos formează săruri complexe cu perclorații unor metale bivalente $M(HMe)_4(ClO_4)_2$ (M = Mg, Ca, Ba, Mn) [817] în care magneziul și-ar putea asuma coordinanța 8 dacă anionul perclorat ar funcționa bidentat.

Unii nitrofenoli dau săruri cu magneziul și cu alte metale care cristalizează cu 8 moli de apă, ca de pildă *p*-nitrofenolatul de magneziu $Mg(C_6H_4O_3N)_2.8H_2O$ [1019] și picratul de magneziu $Mg(C_6H_2O_7N_3)_2.8H_2O$ [3030]. S-ar putea ca în astfel de săruri magneziul să fie octacoordinat cu apă, dar este mai probabil ca o parte din moleculele de apă să fie reținute în rețea numai prin legături de hidrogen.

S-au preparat mercaptide de alchil-magneziu care în soluție benzenică sînt tetramere, de tip cuban (tetraedru tetrapiramidat, p. 137 și 138).

$$[CH_3MgS-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2]_4 \quad [646]$$

$$[H_3C-CH_2MgS-C(CH_3)_3]_4 \quad [646]$$

Aceste puține exemple de structuri în care magneziul s-a dovedit octacoordinat, sau se presupune aceasta, denotă că în marea majoritate a compușilor, acestui cation îi revine un alt număr de coordinație și anume hexacoordinanța octaedrică.

Hexacoordinanța în bischelații de magneziu cu β-dicetone de pildă, se asigură cu 2 moli de apă care se pot înlocui cu un singur mol de ligand neutru bidentat (diamine heterociclice sau alifatice sau chiar etilen-glicol [940]).

4.2.3. CALCIUL

Valențe : 0, 2

20 Ca

Coordinanțe : 6, 7, **8**, 9—12

Calciul metalic este trimorf, în funcție de temperatură. La temperatură ambiantă are o structură cubică cu fețe centrate care se modifică la ridicarea temperaturii astfel :

$$\begin{matrix}\text{cubic} \\ \text{compact}\end{matrix} \xrightarrow[\longleftarrow]{250^\circ} \begin{matrix}\text{hexagonal} \\ \text{compact}\end{matrix} \xrightarrow[\longleftarrow]{450^\circ} \begin{matrix}\text{cubic cu interior} \\ \text{centrat}\end{matrix} \quad [1982]$$

Un studiu asupra sistemului calciu-litiu a arătat că la 688° între 85 și 94% din atomii de Ca se găsesc în stare lichidă și într-o formă delta care este o structură cubică cu interior centrat. (p.t. pentru Ca este 850°) [544]. Unele aliaje au structură de CsCl cum este CaTl [1887, 3179] sau CaHg [860]. Altele sînt cu structură de AlB_2 (p. 254), ca de pildă : $CaGa_2$ [1732, 3197] și $CaGe_{1.33}Cu_{0.67}$ [2485].

Sînt interesante combinațiile calciului cu grad de oxidare zero dintre care $Ca(NH_3)_8$ este de mult cunoscut. S-a obținut un tetrakis-2,2′-bipiridil-calciu, chelatic, de structură $Ca(dipy)_4$, produs de culoare închisă obținut în condiții anaerobe [1315].

În combinațiile sale, calciul are o deosebită preferință pentru numărul de coordinație 8, în formele cele mai variate.

Fluorura de calciu, CaF_2 este reprezentativă pentru *octacoordinanța cubică* a calciului, de cea mai înaltă simetrie [80, 2915], adoptată și de

Scanned with OKEN Scanner

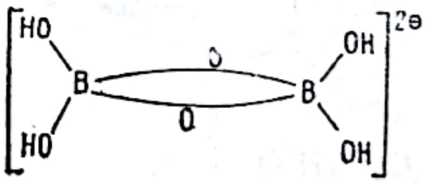
unele fluoruri complexe, ca $NaCaCdYF_8$ în care cationii sînt distribuiți statistic în rețeaua fluorinei [3175].

Fluorura de calciu poate forma soluții solide cu fluorura de scandiu [2462] și cu cea de itriu și de lantan [1238]. Alte sisteme care formează soluții solide sînt :

$CaF_2 - Tb_2O_3$, $CaF_2 - TbOF$, $CaF_2 - TbF_3$ [151], $CaF_2 - LnF_3 : Ln = Nd$, Sm, Dy, Ho, Er, Tm, U [248].

Rețeaua fluorinei o au oxizii complecși : $CaLn_4Mo_3O_{16}$ [934], $CaLn_6Mo_4O_{22}$ [931], $MLn_4Mo_2WO_{16} : M = Ca, Cd ; Ln = La, Pr, Nd, Sm-Yb$ [932] ca și soluțiile solide din sistemele $(Ca,Y)F_{2+x}$ cu UO_{2+x} [582] ce constituie rețele cu goluri cationice. Goluri anionice conține diuranatul(VI) de dirubidiu $Rb_2U_2O_7$ [1653] în rețeaua deformată de CaF_2. Aceeași structură de CaF_2 se întîlnește în zirconați și hafniați de compoziția $CaZr_4O_9$ și $CaHf_4O_9$ [2354] în care lipsește fiecare al zecelea atom de oxigen din rețea ; se cunoaște un titanat tri-zirconat de calciu, $CaZr_3TiO_9$ [2423] constituit în același fel ca și un dititanat-pentazirconat, $Ca_2Zr_5Ti_2O_{16}$ [2420].

Uranații de calciu prezintă structuri de CaF_2 puternic deformate. Deformarea se poate produce fie prin scurtarea axei ternare a cubului, fie a celei binare. În primul caz rezultă structuri romboedrice, cu cîte doi vecini mai apropiați și șase mai îndepărtați — formă de coordinare adesea denumită „bipiramidă hexagonală încreștită" — caracteristică pentru compușii uranilici, ca de pildă $CaUO_4$ [1433, 3276], sau oxidul nestoechiometric $Ca_{0,25}U_{0,75}O_{2\pm x}$ [295]. O a doua formă de distorsionare a rețelei de CaF_2 este cea ortorombică, [295] cu scurtarea unei axe binare. Există un studiu asupra sistemului CaF_2-FeF_2 în care octacoordinanța calciului alternează cu tetra- sau hexacoordinanța fierului [2247]. Într-o lucrare [2498] se afirmă că în compușii $Ca_2E : E = Si, Ge, Sn, Pb$ ar exista rețeaua de tip anti-CaF_2. Ca formă de coordinare pentru calciu prisma ortorombică s-a găsit într-un „berilat de calciu" de compoziție $Ca_{12}Be_{17}O_{29}$ [1268], în care beriliul este tetracoordinat. O structură înrudită cu aceasta o are un borat de calciu, $CaB_2O_4.2H_2O$ în care calciul este coordinat de 8 atomi de oxigen după un cub numai ușor distorsionat și anume din 4 părți cu cîte doi atomi de O din anionul



astfel că rezultă coloane de polimeri prin calciul octacoordinat [2738], formularea mai corectă fiind $Ca[B_2O_2(OH)_4]$. Aceeași structură o are și compusul cu 2 moli de apă mai mult, $CaB_2O_4.4H_2O$ sau $Ca[B_2O_2(OH)_4]2H_2O$ [3310] ceea ce denotă că doi moli de apă sînt reținuți în rețea doar prin legături de hidrogen.

Metaboratul anhidru de calciu (a treia formă, cristalografică (III) IIICaB_2O_4 [767, 1905] conține 2 Ca cu N.C. = 8 și 1 Ca cu N.C. = 10.

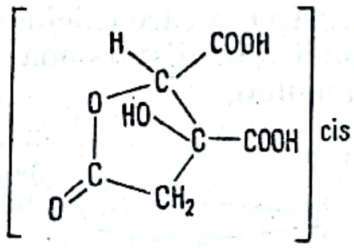
Antiprisma ca formă de octacoordinare pentru calciu se regăsește mai mult sau mai puțin distorsionată în structura unor compuși. Dintre

aceştia, peroxidul de calciu octahidratat $Ca(OH_2)_8O_2$ [1191, 2759, 2034, 3254] conţine cationul anturat antiprismatic numai uşor deformat. Aranjament antiprismatic se întîlneşte şi în alţi compuşi [2428]. Sulfatul dublu $Na_2Ca(SO_4)_2$ conţine sodiul heptacoordinat (octaedru mult deformat+1) şi calciul antiprismatic, mult deformat [650, 1611]. De asemenea carbonatul dublu $Na_2Ca(CO_3)_2.2H_2O$ [685] ca şi $Na_2Ca(CO_3)_2.5H_2O$ [1983] include calciul în reţea cu acelaşi aranjament antiprismatic. Coordinanţa 8 revine sodiului şi calciului în $NaCaAlF_6H_2O$ [649] în care antiprisma deformată de atomi din jurul calciului este alcătuită din 6F şi 2 O. Calciu antiprismatic pătratic se află şi în complecşii $CaAl_2(F,OH)_8$ [1072] şi $CaM^{II}(CN)_4 5H_2O$: M^{II} = Ni, Pd, Pt [1372]. În ciano-complex octacoordinanţa calciului este asigurată prin 6 O şi 2 N.

Oxalatul de calciu hidratat, natural, $CaC_2O_4(2+x)H_2O$, tetragonal, are plusul de xH_2O ($x \cong 0{,}5$) sub formă „zeolitică" necoordinată la calciu, astfel că deşi x variază, coordinanţa calciului rămîne 8, antiprismatică [2884, 2885]. Alţi compuşi nestoechiometrici conţin calciul cu aceeaşi geometrie de coordinare, de pildă în $Na_2(Na,Mn)(Sr,Ca)Ln[(Zn,Mg,Fe,Mn)(Si_6O_{17})]$[2832]. Se atribuie geometria antiprismatică de coordinare calciului în unele fosfato-fluoruri, unii borosilicaţi naturali, şi alţii ca :

$Ca[Be(PO_4F)]$	[2279, 2932]
$Ca[BSiO_4(OH)]$	[1446, 2279, 2932]
$Ca[B_2Si_2O_8]$	[841]
$Ca_2Fe[OBSiO_4]_2$	[2932]
$Ca_3(Ti,Sn)[(BeSiAs_3O_{10})_2]$	[534]
$(Na,Ca)_2[(Mg,Al)(Al,Si)_2O_7]$	[392, 2930, 3116] şi alţii [181, 2806, 3118, 3166].

Sarea de calciu a acidului garcinic (*cis*-lactona acidului (—)hidroxicitric) :



tetrahidratată $Ca(C_6H_4O_7).4H_2O$ conţine cationul octacoordinat antiprismatic [1113].

Coordinanţa dodecaedrică este principala formă de octacoordinare pentru calciu. Ea se întîlneşte în multe tipuri de structură de coordinanţă 8 alternînd cu cea tetraedrică, aşa cum sînt :

— zirconul, $ZrSiO_4$ pentru $CaCrO_4$ [231, 2692] şi $Ca_2B(OH)_4AsO_4$ [2404],

— huttonita, $ThSiO_4$ pentru $CaTh(PO_4)_2$ şi $CaTh(AsO_4)_2$ [2696],

— monazita, $CaTh(PO_4)_2$ pentru $CaU(PO_4)_2$ [1091],

— scheelita, $CaWO_4$ pentru $CaMoO_4$ [44, 931, 1633, 2785, 3072], şi pentru $CdWO_4$ şi $CdMoO_4$ în soluţii solide cu $CaWO_4$ [248, 519, 561, 763, 764, 903, 1394].

Structură de scheelită are şi fluorura dublă $CaZnF_4$ [2657].

Scanned with OKEN Scanner

S-au semnalat a fi tetragonali și compușii : $CaMF_4$: M = Cr [840], Cu [3095], Ag [2186], probabil tot cu structura scheelitei.

Construcția rețelei de Th_3P_4 implică coordinanță 8 dodecaedrică pentru Th și octaedrică pentru P (întrucît 3.8 = 6.4). Multe sulfuri

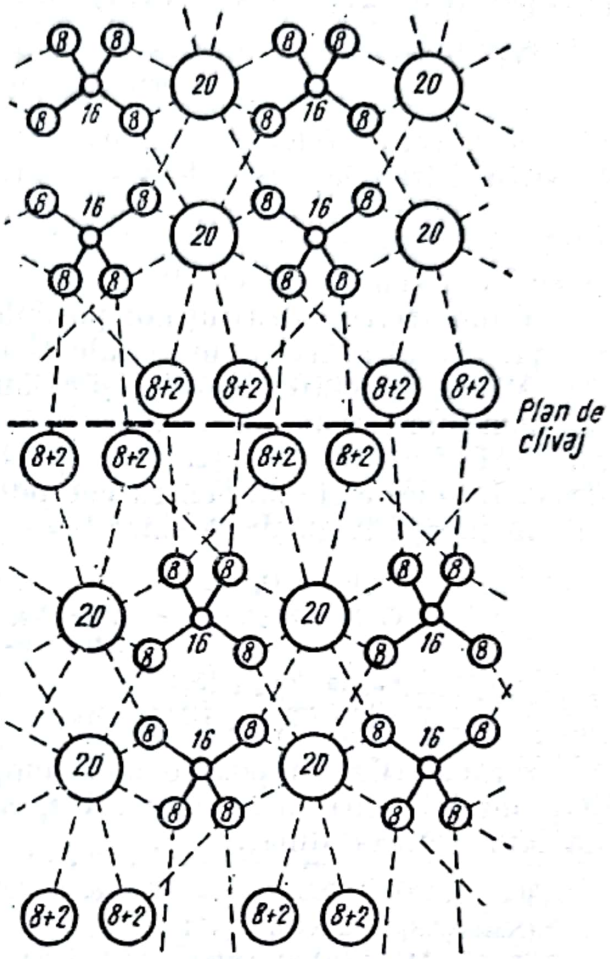


Fig. 199. — Schema rețelei gipsului. Este redată schematic o secțiune perpendiculară pe planul de clivaj (8 = O, 16 = S, 20 = Ca, 8 + 2 = H_2O).

duble de calciu și lantanide au această structură, cum sînt $CaLn_2S_4$ unde Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb și Dy [981]. Pentru Ln = Ho, Er, Tm, Yb, Lu și Y, sulfurile duble prezintă această structură numai în alotropii de temperatură înaltă (la $T > 900°$). Seleniurile și telururile duble de calciu și lantanide au aceeași structură [2248]. În gips, $CaSO_4.2H_2O$ calciul este dodecaedric coordinat de 6 atomi de oxigen din sulfat și alți 2 atomi de la $2H_2O$ [2199, 3249], după cum este arătat în figura 199 (v. și p. 233). Selenatul de calciu dihidratat $CaSeO_4.2H_2O$ este izotip cu gipsul deci cu aceeași coordinanță pentru Ca [2792]. Aceeași rețea revine și dihidratului arseniatului acid de calciu

$$CaHAsO_4 \cdot 2H_2O \qquad [951]$$

iar pentru

$$2CaSO_4 \cdot H_2O \qquad [2133]$$

rețeaua se păstrează neschimbată ca în gips. Sulfatul de calciu anhidru $CaSO_4$ conține calciul coordinat dodecaedric cu atomii de oxigen ai grupelor SO_4 [2353] și analog probabil în $CaHPO_4$ și în $CaHAsO_4$ [952].

O categorie specială de săruri duble alcătuiesc rețele de un tip foarte răspîndit, acela al *granaților*, cu formula generală $A_3^{II}B_2^{III}C_3^{IV}O_{12}$. A este octacoordinat dodecaedric sau antiprismatic, B: octaedric și C: tetraedric, astfel că atomului de oxigen îi revine coordinanța 4 tetraedrică (întrucît 3.8+2.6+3.4 = 12.4). Exemple de astfel de compuși sînt:

$Ca_3M_2^{III}(SiO_4)_3$: M^{III} = Al [851, 1066, 1988, 1991, 2174, 2915], Cr, Fe [851, 1066, 1445, 1988, 1991, 2015, 2017, 2174, 2915], Ga [2015] și Sc [2014, 2015].

Structura rețelei cristaline a unui granat este dată la p. 217—227. Substituții izomorfe cu calciu s-au urmărit în granatul

$Mn_3Al_2(SiO_4)_3$ [1204, 1385, 1386, 3233]

(și alți ioni echivalenți).

Cunoașterea substituțiilor posibile are o deosebită importanță practică pentru utilizări ca materiale laser a acestor soluții solide [3233].

Marea varietate de compuși ce îmbracă această structură este datorită unui mare număr de ioni ce se pot înlocui izomorf, stoechiometric sau nu. Pot apărea în rețea vacanțe tetraedrice, octaedrice sau dodecaedrice. Rețele de granat pentru compușii calciului cu ioni de silicat înlocuiți în poziții tetraedrice sînt:

$Ca_3Fe_2(FeO_4)_3$ [2359]
$Ca_3M_2(GeO_4)_3$: M = Sc, Cr, Fe, Ga [2015], Y [1441], Mn [3559], Sc, Y, In, Dy—Lu [2014], Fe, V [2017], Fe [1787]
$Ca_3Ga(SnO_4)_3$ [2014]
$Ca_3Te_2(ZnO_4)_3$ [1537, 2019]

Granați de compoziție mai complicată rezultă dacă tetraedrii de SiO_4 sînt înlocuiți cu AsO_4 sau VO_4 ca în compușii (în prima paranteză sînt ionii octacoordinați):

$(Ca_3)(LiM^{II})(AsO_4)_3$: M^{II} = Mg, Co, Ni [2701]
$(NaCa)_3(MgMn)_2(AsO_4)_3$ [481]
$(NaCa_2)(Mn)_2(AsO_4)_3$ [1848]
$(NaCa_2)(M)_2(AsO_4)_3$: M = Mg, Co, Ni [2698]
$(LiCa_2)(M)_2(AsO_4)_3$: M = Mg, Co, Ni [2701]
$(MCa_2)(LiM)(AsO_4)_3$: M = Mg, Co, Ni [2698]
$(NaCa_2)(M)_2(VO_4)_3$: M = Mg, Co, Ni, Cu, Zn [229, 1785, 1786, 2699], Mn [2507]
$(Ca_3)(LiM)(VO_4)_3$: M = Mg, Co, Ni, Cu, Zn [229]
$(Ca_2)(MM')(GaO_4)_3$: MM' = TiNb, TiTa, ZrNb, ZrTa, HfNb HfTa, SnNb, SnTa, [2022]
$(CaCd_2)(Sb)_2(ZnO_4)_3$ [2019]

S-au putut obține granați cu grupe tetraedrice diferite în anumite proporții:

$Ca_3Fe_2(Ge_xSi_{3-x})O_{12}$ [1390]
$Ca_3M_2(Fe_2Si)O_{12}$: M = Ti, Zr [1445]
$Ca_3Te_2(Co_2Zn)O_{12}$ [1537]
$Ca_3M_2(V_{0,5}Ga_{2,5})O_{12}$: M = Zr, Hf Sn, [2022]
$Ca_3M_2(V_{0,5}Fe_{2,5})O_{12}$: M = Zr, Hf [2022]
$Ca_3Te_2Li_{1,5}Ga_{0,5}O_{12}$ [2019]

Scanned with OKEN Scanner

Golurile octaedrice se pot ocupa de asemenea nestoechiometric, de pildă :

$Ca_3(Al,Fe)_2Si_3O_{12}$ [301]

$Ca_3(Fe_xM_{2-x})Ge_3O_{12}$: M = Sc, Cr, Al, In [1388, 1390].

În unii granaţi acelaşi cation poate avea coordinanţe diferite, 6 şi 8, ca de pildă :

$Ca_3(CaZr)(GeO_4)_3$ [1059]

$(Ca_{2.5}M_{0.5})M_2(GaO_4)_3$: M = Zr, Hf [2022]

$(Li_{1-x}Ca_{2+x})(Li_xM^{II}_{2-x})As_3O_{12}$: M = Mg, Co, Ni [2701].

Atomii aceluiaşi element se pot distribui şi între golurile tetraedrice şi octaedrice ca în cazul titanului în exemplul următor :

$Ca_3(Al,Ti,Fe)_2(Si,Ti)_3O_{12}$ [301]

Unele studii sistematice urmăresc competitivitatea pentru una sau alta din poziţii în funcţie de natura atomilor participanţi [2473].

Reţeaua granatului se păstrează chiar dacă lipsesc atomii unor elemente tetracoordinate sau octacoordinate, parţial sau chiar total [1850, 2928]. Dacă o treime din atomii unui element tetracoordinat lipsesc, rezultă compuşi de forma :

$Ca_3Al_2(OH)_4(SiO_4)_2$ [1646, 2220, 2360, 2915]

$Ca_3(Mn_{1.5}Al_{0.5})(OH)_4(SiO_4)_2$ [138]

dacă lipsesc două treimi din atomii de siliciu rezultă pentru structura de granat compoziţia $Ca_3Al_2(OH)_8(SiO_4)$ [2360], iar dacă atomii tetracoordinaţi lipsesc cu desăvîrşire, avem de-a face cu hidroxizi cristalizaţi în reţeaua granatului fără coordinare tetraedică

$Ca_3Al_2[(OH)_4]_3$ [404, 655, 677, 996, 2697, 3151] şi

$Ca_3Fe_2[(OH)_4]_3$ [677].

În realitate aceşti compuşi sînt hexahidroxoaluminaţi, respectiv hexahidroxoferaţi de calciu, formulaţi şi astfel $M^{II}_3M^{III}_2(\square)_3(OH)_{12}$, pentru a sublinia structura lor de granaţi [2697]. Deosebit de uşor se pot obţine cristale de acest fel fie prin tratarea percloraţilor metalici în raport molar de 3 : 2 cu un exces de NaOH şi fierbere la reflux 6—12 ore, fie din oxometalaţi $3MO.M_2O_3$ cu de 10 ori mai multă apă în vas de Pt, închis sub presiune, la 150—200°C, timp de 1—4 zile. S-au obţinut hidroxizii cuplurilor Ca/Al, Ca/Cr, Sr/Al, Sr/Ga, Sr/Cr şi Sr/Fe [2697]. Un studiu prin difracţie cu neutroni arată că grupele OH sînt „libere" adică fără legături de hidrogen [655].

Poziţiile tetraedrice se pot ocupa şi nestoechiometric ca în soluţiile solide următoare :

$Ca_3Fe_2(OH)_{7.40}(SiO_4)_{1.15}$ [654], $Ca_3Al_2(OH)_{3.2}(GeO_4)_{2.2}$ şi $Ca_3Al_2(OH)_{7.2}(GeO_4)_{1.2}$ [653].

O altă lucrare [996] atribuie cooordinării calciului forma de antiprismă, pe baza difracţiei cu neutroni şi a razelor röntgen asupra compusului $Ca_3[Al(OH)_6]_2$.

Molibdatul feric, $Fe_2(MoO_4)_3$, are structură de granat în care golurile antiprismatice — ori dodecaedrice — sînt libere, neocupate. Aceste

goluri se pot ocupa cu ioni de $Mo^{2\oplus}$ care ar proveni prin reducerea $Mo^{6\oplus}$ și care ar schimba simultan și coordinația de la 4 la 8. Aceasta ar explica proprietățile catalitice ale acestei substanțe în unele reacții redox.

În granatul $Ca_3Al_2(SiO_4)_{2.16}(OH)_{3.36}$, sau mai bine formulat, $Ca_3Al_2[(OH)_4]_{0.84}(SiO_4)_{2.16}$, SiO_4 este distribuit statistic în rețea după cum arată o investigație prin difracție cu neutroni [655].

Structură de granat îmbracă unii compuși nestoechiometrici, amestecurile izomorfe ale granaților diferiți [2221]. La fel sînt:

$Ca_3Fe_{2-y}Al_y(SiO_4)_3$ [2138]
$Ca_3Fe_xNb_{1.5}Ga_{3.5-x}O_{12}$; $0 \leqslant x \leqslant 0{,}5$ [2698]
$Ca_{2.92}Bi_{0.08}Fe_2(Fe_{1.54}V_{1.46})O_{12.0}$ [831, 838]
$Bi_{3-2n}Ca_{2n}Fe_{5-n}V_nO_{12}$; n = 1,03, 1,16, 1,30, 1,37 [839]
$Bi_{3-2x}Ca_{2x}Fe_{5-x}V_xO_{12}$ [268, 1065]
$Bi_{1.0}Ca_{2.0}Fe_{4.0}V_{1.0}O_{12}$ [836]
$Ca_3Fe_2(Fe_{1.5}V_{1.5})O_{12}$ [831]
$Y_{3-2x}Ca_{2x}Fe_{5-x}V_xO_{12}$ [33, 2319]
$Y_{3-2x}Ca_{2x}Fe_{5-x}Sb_xO_{12}$ și $Y_{3-x}Ca_xFe_{5-x}Sn_xO_{12}$ [2319]
$Y_{3-2x}Ca_{2x}Fe_{5-x-y}In_yV_xO_{12}$; $0 \leqslant x \leqslant 1{,}2$ și $0 \leqslant y \leqslant 0{,}35$ [3053]
$(Mg_{0.875}Fe_{0.089}Ca_{0.030})^{[8]}_{3.006}(Al_{0.670}Cr_{0.286}Fe_{0.044})^{[6]}_{2.000}(Si_{0.996}Al_{0.004})^{[4]}_{3.000}O_{12}$ [2175]

Dacă într-un granat cum este $Ca_3Fe_2(OH)_4(SiO_4)_2$ se dizolvă TiO_2 atunci fierul octaedric trece în fier tetracoordinat, întrucît Ti are preferință pentru aranjament octaedric [1646].

Un carbonato-silicat de calciu, itriu și lantanid (Ln): $Ca_2(Y,Ln)_2Si_4O_{12}CO_3.H_2O$ conține atît calciul cît și itriul în goluri dodecaedrice. Dodecaedrii calciului sînt mai mari și mai distorsionați decît cei de Y [2570, 3094], fapt ușor de explicat dacă se ține seama de electronegativitatea mai mică a calciului precum și de gradul de oxidare mai mic (2/8 este corespunzător la 25% din covalență pe cînd 3/8 este 37,5%).

Disilicatul dublu de calciu și magneziu, $CaMgSi_2O_6$, are calciul octacoordinat așa cum este arătat în figura 200.

Sarea de calciu a acidului *o,o*-dipicolinic trihidratată este cu o structură dodecaedrică pentru Ca, acesta fiind coordinat de 2 O și 1 N din ligand, 1 O de punte și 4 H_2O [2906]. Trihidratul sării de calciu a acidului 4H-piran-2,6-dicarboxilic este izostructural cu trihidratul dipicolinatului [2238].

Calciul se găsește octacoordinat în structuri de tip piroclor sau weberită, mult înrudite între ele. Minerale de compoziție $Ca_2Sb_2O_7$, $Ca_2Ta_2O_7$ [521] și $NaCaNb_2O_6F$ [2513], ca și $NaCaSb_2O_6(OH)$ [3308] sînt cei mai simpli reprezentanți.

Alți compuși cu structură similară sînt:

$CaM^{III}M^{IV}M^{V}O_7$: M^{III} = La, Sm, Bi; M^{IV} = Ti, Zr, Hf, Sn; M^{V} = Nb, Ta [264]
$Ca_3Ti_3Nb_2O_{14}$ [1508]
$NaSb^{III}Sb^{V}_2O_7$ [3018]
$NaCaTiWO_6F$ [2028]
$NaCaM^{II}_2F_7$: M^{II} = Mn, Co, Ni [1230]

Scanned with OKEN Scanner

Compoziția, în general, este mult mai complexă datorită substituțiilor izomorfe, nestoechiometrice, posibile. Formula generală de tip

$$A_xB_2O_6(F,OH,O)_z \quad \text{unde} \quad 1 \leqslant x \leqslant 2 \quad \text{și} \quad 0 \leqslant z \leqslant 1$$

cuprinde compușii pentru care A = Ca, Na, K, Fe, Ce, Th Y și U iar B = Sb, Nb, Ta, Ti și Fe [1849, 2915, 2921] (v. și p. 294—295). Compușii

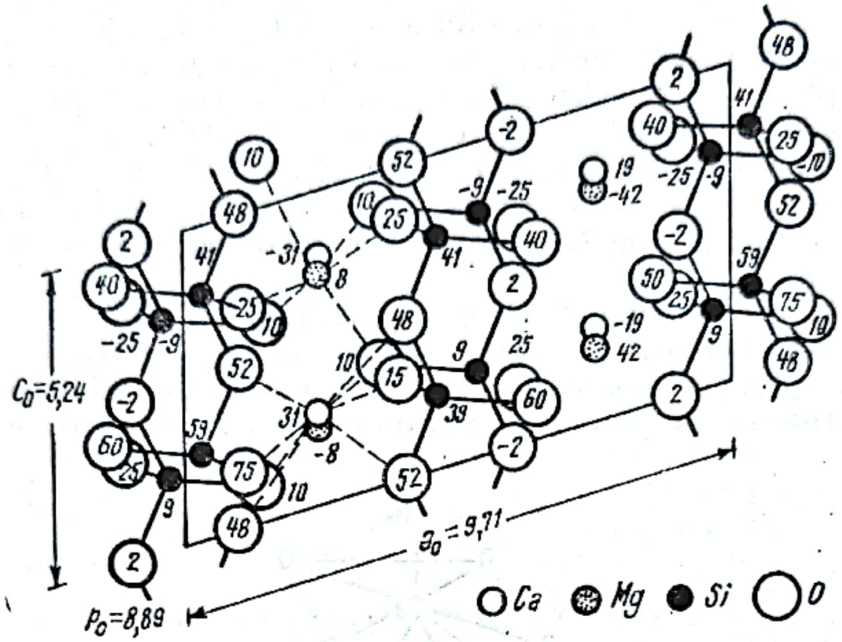


Fig. 200. — Celula elementară a $CaMgSi_2O_6$ (diopsidului) proiectată pe axa *b* (010) β — 105°50′. Paralel cu c_0 sînt dispuse lanțurile de Si_2O_6. Sus în stînga s-a figurat coordinarea octaedrică MgO_6, iar jos în stînga cea dodecaedrică a CaO_8 [2928]. (Numerele înscrise sînt procente din cota *b*).

ce pot fi formulați general AB_2O_6, ca de pildă $CaNb_2O_6$, conțin A cu N.C. = 8, iar B cu N.C. = 6 [43]. Minerale complexe ca [2922]:

$(Y,Er,Ce,U,Pb,Ca)[(Ti,Nb,Ta)_2O_6]$
$(La,Ce,Y,Th,Mn,Ca)[(Ti,Zr,Nb,Ta)_2O_6]$
$(Ce,Y,Ca,Na,Th,U)[(Ti,Nb,Ta)_2O_6]$
$(Ce,Th,U,Ca\ldots)[(Ti,Nb,Ta)_2O_6]$

conțin calciul (și celelalte metale din aceeași paranteză) cu N.C. = 8.

Un aranjament de opt liganzi în jurul calciului în formă de prismă trigonală bipiramidată, ca și Pu în $PuBr_3$, se întîlnește în feritul de calciu $CaFe_2O_4$ [760, 2105, 2403, 2471], formînd planuri în rețea [2460]. Aceeași structură revine și cromitului β-$CaCrO_2$ ca și vanaditului CaV_2O_4 și manganitului $CaMn_2O_4$ [760, 1754, 2471].

Alți compuși cu structură similară sînt CaM_2O_4 : M = Yb, Lu [2105], Rh [2403].

Sarea complexă $Ca_6[Al(OH)_6]_2(SO_4)_3.26H_2O$ conține coloane de cationi de compoziția $Ca_6[Al(OH)_6]_2.24H_2O^{6\oplus}$ [2078] în care $Ca^{2\oplus}$ este octacoordinat în formă de $PuBr_3$, cu cîte $4H_2O$ și cîte 4 OH din $Al(OH)_6^{3\ominus}$ revenind atomilor de oxigen din $OH^{\ominus}$ bicoordinanță iar a celor din apă monocoordinanță față de calciu.

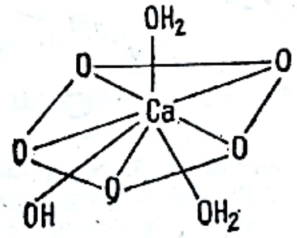
O structură în care calciul își asumă atît numărul de coordinație 8 cît și 10 este carbonatul complex :

$$(NaCa)_3(Ca,Sr,Ba,Ln)_3(CO_3)_5$$

unde Ln este un lantanid, grupul NaCa are acești ioni anturați ca și Pu în $PuBr_3$, ceilalți sînt decacoordinați [3096, 3097]. Silicatul de calciu $CaSiO_3$ obținut la 65 kilobari conține atomii de calciu cu număr de coordinație 8 și 6 (octaedric) în straturi, între inele de $Si_3O_9^{6\ominus}$, în formă de sandwich. La fiecare calciu octacoordinat revin alți doi cu număr de coordinație 6 [3019]. Structura analogului de germaniu, $CaGeO_3$, este cu totul alta și anume de tip perovskită (cu N.C. = 12 pentru calciu) dar la presiune înaltă se transformă într-o rețea de tip granat [2407], de coordinația : $Ca_3^{[8]}[CaGe]^{[6]}Ge_3^{[4]}O_{12}$. În sarea $Ca_3V_{10}O_{28}.17H_2O$ calciul este anturat cu aceeași probabilitate de 6 sau de $8H_2O$ [2945].

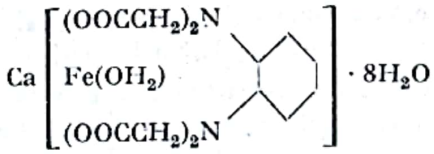
O formă a pirofosfatului de calciu, și anume β-$Ca_2P_2O_7$ cuprinde 3 feluri de coordinări ale calciului și anume la fiecare doi atomi de calciu cu număr de coordinație 7, revine cîte unul de coordinație 8 și unul de coordinanță 9 [3130].

Un curios aranjament de opt liganzi revine calciului în malatul de calciu dihidratat $CaC_4H_4O_5.2H_2O$ — cinci atomi de oxigen carboxilici și $Ca^{2\oplus}$ sînt aproape coplanari, de o parte a acestuia calciul coordinează un mol de apă, iar de alta, cel de-al doilea mol H_2O și OH hidroxilic al acidului :

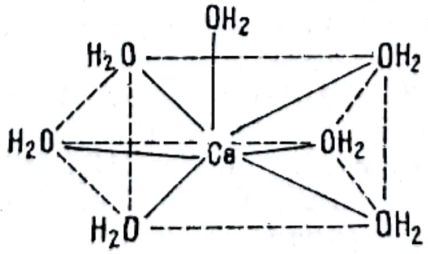


rezultînd o coordinare bipiramidal-pentagonală+1 [403], poliedru ce poate fi considerat ca dodecaedru distorsionat, de simetrie S_4, (v. p. 199, 262). La fel este descrisă și structura hidrazin-carboxilatului de calciu $Ca[(OOCNHNH_2]_2$ [398] (cu o geometrie de bipiramidă pentagonală + 1).

Structura cristalină a *trans*-1,2-diaminociclohexan-N,N,N′,N′-tetra-acetato-mono-acvo-feratului (III) de calciu octahidratat



ar părea să conțină calciul octahidratat. Din datele analizei structurale rezultă că atomului de calciu îi revine — ca și fierului — coordinanța 7 în formă de prismă trigonală piramidată, ca și niobiului în $NbF_7^{2\ominus}$ [652].



Se cunosc mulți borați de calciu în care calciul este octacoordinat. S-au arătat cîțiva mai înainte (p. 309,310), alții sînt :

$Ca[B(OH)_4]_2 \cdot nH_2O$: n = 0 [2217, 3309], 2 [2219]

$Ca[B_3O_3(OH)_5] \cdot nH_2O : n = 0,2$ [1693, 2915]
$Ca[B_3O_5OH]$ [902, 1640]
$CaMg[B_3O_3(OH)_5]_2 \cdot nH_2O : n = 6$ [1693], 2, 8 [1693, 2915]
$CaMg[B_3O_4(OH)_3]_2 \cdot 3H_2O$ [2569]
$Ca_3[BO_3]_2$ [2673]

Se cunosc numeroşi borosilicaţi în care borul ocupă poziţii tetraedrice în reţea, ca şi siliciul, asigurînd calciului coordinanţa 8. Asemenea compuşi sînt: $Ca[BSiO_4(OH)]$ [1446, 2279, 2932], $CaB_2Si_2O_8$ [841], $Ca_2Fe[O|BSiO_4]_2$ [2932].

Silicaţii conţin de multe ori calciul în poziţii de octacoordinanţă [3166] ca în azbest [2635] sau în diopsid, $CaMg(SiO_3)_2$ [2915, 3117]. (Structura diopsidului este dată la p. 315.)

Foarte mulţi silicaţi şi alumino-silicaţi au fost descrişi a conţine calciu octacoordinat. Cîţiva compuşi de acest fel sînt:

$6CaSiO_3 \cdot H_2O$	[1872, 1873]
$CaSi_4O_{10}$	[2225]
β-Ca_2SiO_4	[937—38]
$(Mg_{0,39}Fe_{0,52}Ca_{0,09})SiO_3$	[2093]
$(Na,Ca)M^{III}[Si_2O_7]$; M^{III} = Al, Ga	[2631]
$Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$	[3115]
$KCa_4Si_8O_{20}F \cdot 8H_2O$	[2967]

Amestecuri izomorfe complexe cu structură zeolitică conţin de asemenea calciu octacoordinat [181, 1565, 2806, 2930, 2931, 3116, 3118].

Un alt exemplu îl constituie silicatul hidratat

$$[Ca,Na_2]Al_2Si_7O_{18} \cdot 6H_2O$$

în care atomul de calciu are în jurul său 3 atomi de oxigen din polianion şi $5H_2O$ [1994]. Se cunosc şi carbonato-silicaţi mai complecşi, de pildă $Ca_2(Ce,Y)[CO_3Si_4O_{12}]1—2H_2O$ [1693, 2915], în care calciului îi revine coordinanţa 8.

Alte săruri complexe cu calciu octacoordinat sînt:

$K_2Ca_2M(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$: M = Mg [2641, 2642], Cu	[2642]
$Ca_3Mn^{IV}(SO_4)(CO_3)(OH)_6 \cdot 12H_2O$	[1168]
$Ca_6[Al(OH)_6]_2(SO_4)_3 \cdot 26H_2O$	[2079]

În ortoarseniatul de calciu, $Ca_3(AsO_4)_2$, calciului îi revin trei coordinanţe: 6, 7 şi 8 [1150].

Cu substanţe organice calciul formează unele săruri cu numere de coordinaţie mari. Astfel halogenurile pot coordina amide ca diacetamida $H_3CCONHCOCH_3$, [DA], şi N-metil-diacetamida $H_3CCON(CH_3)COCH_3$, [NMDA]. S-au izolat complecşi de compoziţia $CaCl_2$4DA, $CaBr_2$4DA şi $CaBr_2$4NMDA, în care diacetamidele funcţionează bidentat şi astfel conferă calciului octacoordinanţă (halogenii nu sînt coordinaţi) după cum rezultă din spectrele IR ale acestora [1069]. Se cunosc săruri şi cu cîte 5 molecule coordinate, pentru care numerele de coordinaţie sînt probabil 9 sau 10.

În tartratul de calciu anionul funcţionează ca agent chelatic, astfel că în sarea $CaC_4H_4O_6 . 4H_2O$ metalul este octacoordinat [61].

Oxidiacetatul de calciu hexahidratat, $Ca[OOCCH_2OCH_2COO] . 6H_2O$ [3042] şi fumaratul de calciu trihidratat, $Ca[OOCCH=CHCOO] . 3H_2O$ [1214] conţin cationul cu N.C. = 8.

Scanned with OKEN Scanner

Compușii de calciu cunoscuți de multă vreme ar putea avea acest element cu coordinație mare, în unii avînd cu mare probabilitate 8 vecini. Astfel ar putea fi săruri ca α-$Ca_2P_2O_7$ [530] sau săruri hidratate cum sînt $CaI.8H_2O$ [1201, 2960] și $Ca[PtCl_6].8H_2O$ [610]. De asemenea ar putea fi cu acest număr de coordinație și sărurile acizilor oxigenați cu mai puțină apă de cristalizare, coordinați fiind și atomi de oxigen ai anionilor, ca în sărurile $Ca_2Co(AsO_4)_2 2H_2O$ [2134], $Ca(ClO_4)_2 4H_2O$ [3227] sau $Ca_2UO_8.10H_2O$ [1978].

Hexametil-fosfa-triamida, $[(CH_3)_2N]_3PO(=HMe)$, formează săruri complexe, de pildă cu percloratul de calciu, fixînd 4 moli de ligand, $Ca(HMe)_4(ClO_4)_2$ [817]. Dacă percloratul este bidentat atunci calciului îi revine N.C. = 8.

Se cunoaște de mai bine de un secol că halogenurile de calciu, stronțiu și bariu fixează 8 molecule de amoniac dînd săruri de compoziția $MHal_2 \cdot 8NH_3$. Clorura de calciu conține astfel calciul octacoordinat, ca donor funcționînd azotul, $Ca(NH_3)_8Cl_2$ [1397, 2443, 2511].

Substanțele organice se pot coordina la calciu din săruri complexe, ca de pildă ureea care cristalizează cu azotat de calciu dînd $Ca(NO_3)_2 4OC(NH_2)_2$ [601] și $Ca(NO_3)_2OC(NH_2)_2.3H_2O$ [602].

Octaeterii ciclici [2292, 2294], pot coordina sulfocianura sau bis-triiodura de calciu, astfel ca să rezulte octacoordinanța pentru cation.

Diamino-hexaeterii biciclici dau „criptați" în care calciul se include octacoordinat în formă de prismă trigonală cu 6 atomi de O eterici și cu 2N pe normalele fețelor trigonale ale prismei [784, 2127] atomii ligandului fiind despărțiți prin grupe etilenice (v. p. 250, 266).

Din studiul unor echilibre în soluție se poate atribui calciului cel puțin octacoordinanță în complecșii $Ca(HCOO)_4^{2\ominus}$ [1313] și $Ca(HL)_2^{4\ominus}$ H_4L = acid citric [1305].

Probabil că în unii acetați dubli hexahidratați $CaCuAc_4.6H_2O$ și $CaCdAc_4.6H_2O$ [1845] calciul este conținut cu coordinanța 8.

Se cunosc halogenuri de calciu cristalizate cu aminoacizi, dintre care unele ar putea avea calciul octacoordinat, ca de pildă în

$CaCl_2(\overset{\ominus}{O}OCCH_2\overset{\oplus}{N}H_3)_2.nH_2O$: n = 3 [2330], 4 [2330,2332];

$CaCl_2[\overset{\ominus}{O}OCCH(\overset{\oplus}{N}H_3)CH_3]_2.3H_2O$ [2330].

Glicina și alanina precum și apa se coordinează la calciu prin atomii de oxigen și dacă grupul carboxil este bidentat, sau de punte, ca și apa, calciul ar putea avea N.C. = 8.

Alte săruri cu glicina, glicil-glicina și cu glicil-glicil-glicina [2332] sau cu sarcosina (N-metil-glicina) [2333] sînt:

$CaCl_2 \cdot 3(\overset{\ominus}{O}OC-CH_2-\overset{\oplus}{N}H_3)$, $CaCl_2 \cdot 2\overset{\oplus}{N}H_3-CH_2-CONH-CH_2-\overset{\ominus}{C}OO$,

$CaCl_2 \cdot \overset{\oplus}{N}H_3(CH_2-CONH)_2CH_2\overset{\ominus}{C}OO \cdot 3H_2O$, $CaCl_2 3CH_3\overset{\oplus}{N}H_2-CH_2-\overset{\ominus}{C}OO$,

$CaCl_2 CH_3-\overset{\oplus}{N}H_2-CH_2-\overset{\ominus}{C}OO \cdot 4H_2O$

Numeroși derivați ai fenolilor dau săruri în care calciul este înalt coordinat, probabil și cu N.C. = 8. Astfel acidul *o*-tolileterglicolic (RH) formează o sare $CaR_2.3H_2O$ [1004]. Paranitrofenolul (RH) dă sarea $CaR_2.2RH.8H_2O$ [1019], 2-clor-4-nitrofenolul (RH) formează un tetrahidrat $CaR_2.4H_2O$ [933] la fel ca și 4,6-diclor-2-nitrofenolul [1777], 4,6-dibrom-2-nitrofenolul formează un hexahidrat $CaR_2.6H_2O$, iar 2,6-di-

Scanned with OKEN Scanner

clor-4-nitrofenolatul cristalizează cu 9 molecule de apă [2710], în timp ce 2,6-dibrom-4-nitrofenolatul cristalizează numai cu 4 moli de apă [907] întocmai ca și 4-clor-6-brom-2-nitrofenolatul [1778]. S-au izolat săruri ale 6-clor-2,4-dinitrofenolului cu șapte molecule de apă [97] și ale analogului bromurat cu 7 [98] și 12 molecule de apă [1392]. Acidul picric dă săruri de calciu hidratate cu 5 [1892] 6 (?) [3030] și 10 molecule de apă [2780]. Se cunoaște de asemenea o sare de calciu a 2,4-dinitronaftolului-1, cu 6 molecule de apă [1932]. În toți acești compuși calciul trebuie să dispună de numere de coordinație mari, printre ele desigur și 8.

Într-un mare număr de structuri cunoscute, calciul dovedește o preferință deosebită pentru octacoordinanță. În multe săruri polimere, ca în silicați sau altele, descrierea structurii nu elucidează complet coordinanța tuturor atomilor din rețea. Rezultă însă fără îndoială că tendința calciului de a se octacoordina este un fapt bine stabilit și noi determinări de structură vor confirma aceasta.

4.2.4. STRONȚIUL

Valențe : 0, 2

38 Sr

Coordinanțe : 6—12

Ca și calciul, acest element cunoaște atît structurile compacte cît și aceea a rețelei cubice cu interior centrat, între anumite limite de temperatură :

$$\underset{\text{compact}}{\text{cubic}} \underset{}{\overset{215^\circ}{\rightleftarrows}} \underset{\text{compact}}{\text{hexagonal}} \underset{}{\overset{605^\circ}{\rightleftarrows}} \underset{\text{centrat}}{\text{cubic cu interior}} \qquad [2746]$$

Cu taliul, stronțiul se aliază în raport molar de 1 : 1, SrTl, formînd o rețea de tip CsCl [3179].

Același tip de rețea au și aliajele SrMg și SrHg [860].

Disiliciura de stronțiu, $SrSi_2$, este descrisă ca structură cu stronțiul de coordinanță cubică, avînd 8+6 vecini ca în rețeaua cubică cu interior centrat, unitatea de coordinație fiind $[SrSi_8Sr_6]$, iar poliedrul avînd toate fețele triunghiuri de același fel [1667], din care se poate deduce că ar fi un dodecaedru romboidal deformat. Deformarea se produce astfel încît 6 din cei 8 Si apropiați se plasează la 3,21 Å iar ceilalți doi la 3,43 Å [1475], rezultînd de fapt o bipiramidă hexagonală „încreștită" cu axa polară alungită, deformată în sens contrar ca în compușii uranilici (v.acolo). În aliajul $SrGa_2$ [3197] de tip AlB_2 (p. 254) stronțiul este coordinat prismatic hexagonal de 12Ga și de 8Sr, după o bipiramidă hexagonală plană. S-au preparat și unele aliaje nestoechiometrice de această structură : $SrE_{1.33}Cu_{0.67}(Sr_3E_4Cu_2)$: E = Si, Ge [2485].

La fel cu calciul, stronțiul formează în NH_3 lichid care conține 2,2′-dipiridil, soluții de culoare roșie-vișinie, din care se poate izola tetrakis-chelatul acestuia, $Sr(dipy)_4$ [1315], compus stabil în absența aerului și umidității.

Octacoordinanța *cubică* a stronțiului într-o rețea de tip CaF_2 se întîlnește în SrF_2 [80] și în sisteme de fluoruri cum este sistemul $SrF_2—FeF_2$ [2247]. Soluții solide cu această rețea formează sistemele $SrF_2—ScF_3$ [2462], $SrF_2—LaF_3$ [1238] și $SrF_2—LnF_3$: Ln = Nd, Sm, Tm ; U [248]

ca și unii oxizi de lantanide, de zirconiu și de hafniu [2910]. S-au preparat unii oxizi complecși cu rețea de tip CaF_2, cum sînt $SrLn_4Mo_3O_{16}$: Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu; $SrLn_4Mo_2WO_{16}$: Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu și $SrLn_6Mo_6O_{22}$ [931, 932].

Același tip de rețea se realizează în unele cloruri nestoechiometrice — soluții solide — [1018] cu ionul de bromură, sau cu bariul sau cu ambii $SrCl_{2-x}Br_x$ pentru $0 \leqslant x \leqslant 0{,}14$; $Sr_{1-x}Ba_xCl_2$ pentru $0 \leqslant x \leqslant 0{,}08$ și $Sr_{1-x}Ba_xCl_{2-y}Br_y$ pentru $0{,}47 \leqslant x \leqslant 1$ și $y = 2x$.

Structuri deformate de CaF_2 au uranații în care uraniul are tendința de a apropia doi din opt atomi de oxigen cu care se înconjură, ceea ce are ca efect scurtarea uneia din axele ternare ale cubului, rezultînd forme romboedrice în care uraniul este cu octacoordinanță de bipiramidă hexagonală „increțită". De aceea uranatul de stronțiu, $SrUO_4$, este mai corect a se formula ținînd seama de acest fapt, $SrUO_2O_2$ [295, 1433, 3276].

Aranjamentul *antiprismatic* pentru stronțiu se regăsește în hidroxidul de stronțiu octahidratat $Sr(OH)_2.8H_2O$ care trebuie formulat $Sr(OH_2)_8(OH)_2$ [2820] întrucît se coordinează numai moleculele de apă la cationi pe cînd anionii sînt legați prin legături de hidrogen în rețea. Octahidratul peroxidului de stronțiu (ca și cel de Ca și Ba) are structură asemănătoare [1191, 2737, 2034, 3254] și se formulează $Sr(OH_2)_8O_2$.

Apa de cristalizare poate modifica profund unele rețele cristaline. Dacă $SrCl_2$ anhidră este de tip CaF_2, sarea dihidratată $SrCl_2 \cdot 2H_2O$ conține stronțiul coordinat antiprismatic cu cîte 4Cl și $4H_2O$ — astfel că acești liganzi au coordinanța 2 față de cation — rezultînd straturi formate din antiprisme [1482, 1483] (v. p. 324), în care stronțiul este situat în centrul poliedrului și cîte 4 molecule de apă ocupă colțurile neocupate de clor. Mult deosebită este structura sării hexahidratate $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ în care regăsim lanțuri de stronțiu cu N.C. = 9, coordinat numai cu molecule de apă după o prismă trigonală tripiramidată — forma obișnuită de nonacoordinație pentru Sr :

$$\ldots \begin{matrix} Sr(OH)_2)_3 \\ (OH_2)_3 \end{matrix} \Big| \begin{matrix} Sr(OH_2)_3 \\ OH_2)_3 \end{matrix} \Big| \begin{matrix} Sr(OH_2)_3 \\ (OH_2)_3 \end{matrix} \ldots$$

în care cîte 3 molecule de apă se coordinează la Sr și altele 3 sînt molecule de punte, oxigenul de punte avînd N.C. = 2 față de cation. Anionii de $Cl^{\ominus}$ sînt legați prin punți de hidrogen în rețea.

În bromura de stronțiu octacoordinanța cationului este antiprismatică dar și cu N.C. = 7 $SrBr_2$ [242, 889], ceea ce denotă că și bromul are N.C. = 3 și 4 față de Sr.

Alte structuri descrise, ca fiind formate din aranjamente antiprismatice pentru stronțiu sînt : bicromatul, $Sr_2Cr_2O_7$ [3224], formiatul dihidratat, $Sr(HCO_2)_2 \cdot 2H_2O$ și oxalatul, SrC_2O_4 [2885] în care poliedrul este mai mult sau mai puțin deformat. Într-unii silicați nestoechiometrici se pare că stronțiul alături de calciu se bucură de aceeași simetrie de octacoordinare și anume :

$Na_2(Na,Mn)(Sr,Ca)Ln[(Zn,Mg,Fe,Mn)(Si_6O_{17})]$ [2832]

$(La_{2.1}Ce_{1.7}Ca_{0.2})(Sr_{2.1}Ca_{0.9})Na_2(Na_{0.8}Mn_{0.2})(Zn_{1.5}Mg_{1.3}Fe^{II}_{0.7}Mn_{0.5})(Si_{5.85}Fe^{III}_{0.15})O_{17}$ [181]

Scanned with OKEN Scanner

Coordinanța dodecaedrică a stronțiului se regăsește în multe tipuri de structuri similare cu cele ale compușilor de calciu. Astfel, sînt de tip huttonit sărurile $SrCrO_4$ [931, 2689, 2695] și $SrTh(EO_4)_2$: E = P, As[2696]. Înrudite prin structură sînt și molibdatul de stronțiu $SrMoO_4$ [248, 519, 763, 887, 1394, 1632], wolframatul de stronțiu $SrWO_4$ [248, 519, 903, 1394], ca și soluțiile solide pe care le formează cu molibdați și wolframați de cationi bivalenți de tipul scheelitei, $CaWO_4$ [763]. Se pot include și cationii trivalenți în rețea cînd rămîn neocupate unele goluri dodecaedrice. Așa s-au inclus urme de prometiu în $SrMoO_4$ [1632] și alte lantanide (Pr, Nd [248]). În $SrWO_4$ s-au preparat soluții solide cu neodim [248]. Asemenea substanțe au fost studiate cu privire la proprietățile laser de care dispun [248]. De același tip este și fluorura dublă de zinc și stronțiu, $SrZnF_4$, în care alternează coordinanța tetraedrică de ZnF_4 cu octacoordinanța dodecaedrică de SrF_8 [2657].

În ultimul timp s-au preparat și alte fluoruri duble similare :

$SrMF_4$: M = Cr [840, 3095], Cu [3095], Ag [2186]

Structură de Th_3P_4 revine unor sulfuri duble de lantanide și stronțiu, ca și unor seleniuri : $SrLn_2E_4$: E = S, Se și Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd [981]. Aceste faze sînt cubice, iar cu alte lantanide s-au obținut analogi cu structură rombică, deci cu o rețea de tip Th_3P_4 puțin deformată :

SrL_2S_4 ; L = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y [2263]

SrL_2Se_4 : L = Tb, Dy, Er, Yb, Lu, Y [2263]

Aranjamentul dodecaedric din granați este propriu și stronțiului alături de calciu pe care uneori îl poate înlocui izomorf [2017]. Germanații dubli de stronțiu și un metal trivalent vădesc structura granaților $Sr_3M_2(GeO_4)_3$: M = Sc, Ho—Lu, Y, In [2014]. Într-o mică măsură stronțiul poate substitui izomorf manganul din granatul acestuia $Mn_3Al_2(SiO_4)_3$ [1385, 1386].

Stronțiul formează de asemenea „hidrogranați" $Sr_3M_2(\square)_3(OH)_{12}$: M = Al, Ga, Fe, Cr [2697]. S-au putut sintetiza soluții solide de germanați de stronțiu, iterbiu și lantanid cu hidrogranații corespunzători $Sr_3Yb_2Ge_3O_{12}$—$Sr_3(Yb, Ln)_2(\square)_3(OH)_{12}$, limitele situîndu-se între compozițiile $Sr_3Yb_2(OH)_8GeO_4$ și $Sr_3Yb_2(\square)_{2.8}(OH)_{11.2}Ge_{0.2}O_{0.8}$ [1443]. Tetrametafosfații de compoziție $M^I_2Sr(PO_3)_4$: M^I = K, Rb, Tl, NH_4 se pare că au o structură în care stronțiul este coordinat dodecaedric întrucît pentru cei 8 vecini se dau două valori pentru distanțele internucleare [3011].

Hidroxidul de stronțiu monohidratat $Sr(OH)_2 \cdot H_2O$ este alcătuit din straturi cu structură de $PuBr_3$. Fiecare atom de stronțiu este anturat de 6OH (la 2,62Å) și de $2H_2O$ (la 2,72Å), între straturi fiind stabilite puternice legături de hidrogen [156, 206].

Structură de *piroclor* revine unor oxofluoruri de uraniu(V), stronțiu și metal monovalent, de compoziție $M^ISrU_2O_6F$: M^I = Na, K, Rb, Tl

[1556] în care M^I şi Sr sînt octacoordinaţi. S-au preparat o mare varietate de oxizi complecşi, ce au reţeaua piroclorului $SrM^{III}M^{IV}E^VO_7$: M^{III} = = La, Sm, Bi, M^{IV} = Ti, Zr, Hf, Sn, E^V = Nb, Ta [264].

Numărul de coordinaţie 8 s-a stabilit în unii compuşi fără specificarea formei de coordinare cum sînt tetrahidroxoboratul $Sr[B(OH)_4]_2$ [1657, 2218], tartratul $SrC_4H_4O_6 \cdot 3H_2O$ [61] şi complecşi cu diacetamidă (DA) $SrX_2 \cdot 4DA$: X = Br, ClO_4 [1069].

Acetonitrilul ca ligand în solvenţi neapoşi se poate coordina la metalele din halogenuri dacă este prezent şi un acceptor de halogenură, ca $SnCl_4$ sau $SbCl_5$: $[Sr(CH_3CN)_p]^{2\oplus}[SnCl_6]^{2\ominus}$: p = 2—8 [2469] şi $[Sr(CH_3CN)_p]^{2\oplus}[SbCl_6]^{\ominus}_2$: p = 2—9 [3325].

S-au putut obţine, de pildă, hexaclorostanatul de stronţiu octacoordinat cu acetonitril. (Calciul, în aceste condiţii, ajunge doar la coordinanţa 7).

O reţea de tip $CaFe_2O_4$ formează oxidul mixt de stronţiu şi iterbiu, $SrYb_2O_4$ [2105], iar feldspatul în care stronţiul înlocuieşte calciul este izostructural cu celsianul [472]. Probabil că şi în $SrCuSi_4O_{10}$ [2225] înlocuirea calciului cu stronţiu din $CaCuSi_4O_{10}$ nu modifică structura reţelei.

Unele sulfuri şi seleniuri complexe conţin stronţiul cu coordinanţa 8 [983].

Coordinanţă variabilă are stronţiul în unele săruri ale sale. Astfel în β-$Sr_2V_2O_7$ [160] N.C. al stronţiului este de 7, 8 şi 9 iar în SrB_2O_4 [767] izostructural cu CaB_2O_4, 2 Sr au N.C. = 8 şi 1 Sr are N.C. = 10.

Structuri cu numărul de coordinaţie 8 probabile pentru stronţiu sînt cele ale α-$Ca_2P_2O_7$—de temperatură înaltă—mult asemănătoare cu sarea analoagă de calciu [530], $SrCl_2 \cdot 8NH_3$ [2443, 2511] sau $Sr(ClO_4)_2 \cdot 4H_2O$ [3227]. De asemenea, coordinanţa 8 cel puţin, îşi asumă stronţiul în azotatul său cu glicerină de cristalizare, $Sr(NO_3)_2 8C_3H_5(OH)_3$ [1201, 2960] sau în octachelatul posibil, al triiodurii şi tiocianatului de stronţiu cu octaeterii ciclici amintiţi şi la calciu [2292, 2294]. Eterul rezultat din 2 moli de trietanol-amină şi trei moli de etilen-glicol, în calitatea sa de ligand biciclic poate forma „criptaţi" cu unele săruri de stronţiu, analog cu calciul şi cu metalele alcaline; stabilitatea complexului ce se formează este deosebit de mare [784, 2127].

S-au izolat halogenuri ale stronţiului care conţin aminoacizi, $SrX_2(OOCCH_2NH_3)_2 \cdot 3H_2O$: x = Cl, Br [2330] şi $SrCl_2(OOCCH_2NH_2CH_3) \cdot 4H_2O$ [2333] în care cationul ar putea fi octacoordinat.

Derivaţi ai fenolilor dau săruri analoage cu cele de calciu, şi, probabil, conţin stronţiu octacoordinat. Astfel sînt tetrahidratul *o*-tolil-eter-glicolatului de stronţiu, $Sr(C_9H_9O_3)_2 \cdot 4H_2O$ [1004], heptahidratul paranitrofenolatului $Sr(C_6H_4O_3N)_2 \cdot 7H_2O$ [1019], penta-, respectiv hexahidratul picratului $Sr(C_6H_2O_7N_3)_2 \cdot xH_2O$: x = 5 [2780], 6 [2483], tetrahidratul 2,4-dinitronaftolatului(1) $Sr(C_{10}H_5O_5N_2)_2 \cdot 3H_2O$ [1932].

8-Hidroxichinolina formează un complex chelatic octacoordinat în care anionului complex îi revin două sarcini formale negative: $(RNH_3)_2[Sr(oxin)_4]$ [2096].

Acest complex a fost extras — printre alte specii — în cloroform. Tot în soluţie s-au putut aduce dovezi pentru existenţa unor săruri de

stronţiu cu acizi organici perfluoruraţi, care coordinează tri-*n*-butil-fosfat

$$Sr[OOC-(CF_2)_6-CF_3]_2\{[CH_3-(CH_2)_3-O]_3PO\}_4 \quad [868].$$

Din cele arătate se observă că stronţiul se comportă la coordinare cu mult mai mare asemănare faţă de calciu decît acesta faţă de omologii săi inferiori. Totuşi, o mulţime de compuşi se numără printre aceia care se deosebesc substanţial de cei ai calciului, asemănîndu-se mai degrabă cu sărurile corespunzătoare de bariu. Deşi în grupa II A, triada Ca, Sr Ba se aseamănă cel mai mult, fiecare din aceste metale prezintă suficiente deosebiri care să le imprime fiecăruia o individualitate bine conturată.

4.2.5. BARIUL

Valenţe : 0, 2

56 Ba

Coordinanţe : 6—12

În stare metalică, bariul se prezintă într-o singură formă de reţea, cubică cu interior centrat.

Compuşii de bariu manifestă — ca şi la celelalte metale — multe cifre de coordinaţie. O trecere în revistă a coordinaţiei la bariu în cristale [1884] cuprinde compuşi cu numere de coordinaţie între 6 şi 12, tratînd şi despre formele poliedrice care s-au identificat la numere de coordinaţie neobişnuite — 10 şi 11.

Se cunosc cîteva aliaje ale bariului de tip AlB_2 (v. p. 254), cum sînt : $BaGa_2$ [3197], $BaGe_{1.33}Cu_{0.67}$ ($Ba_3Ge_4Cu_2$) şi BaGeCu [2485].

Chelatul bariului atomic — la grad de oxidare zero — cu 2,2′-dipiridil, $Ba(dipy)_4$ [1314] analog celor de Ca şi Sr, a fost preparat în condiţii asemănătoare (vezi p. 308).

Cubul, ca poliedru de coordinare pentru bariu, se întîlneşte în reţeaua de tip CsCl pentru BaHg [860] şi în reţeaua fluorurii, BaF_2 de tip CaF_2 [80].

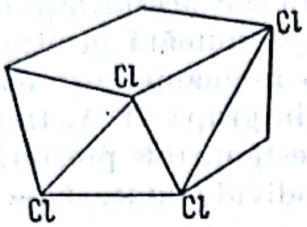
Se formează soluţii solide cu reţeaua de tip CaF_2 în sistemele BaF_2—ScF_3 [2462] şi BaF_2—MF_3 : M = La [1238], Nd, U [248] ca şi cu oxizii unor metale tri- sau tetravalente [2910]. Se pare că aceeaşi coordinanţă cu distorsiune revine acestui cation în $BaFeF_4$-ortorombic şi în Ba_2FeF_6-tetragonal [2247]. Reţeaua fluorinei o are şi soluţia solidă $Ba_xSr_{1-x}Cl_2$, unde $0 \leqslant x \leqslant 0{,}08$, ca şi $Ba_xSr_{1-x}Cl_{2-y}Br_y$ în care $0{,}47 \leqslant x \leqslant 1$ şi $y = 2x$ [1018].

Se afirmă că structura compuşilor Ba_2E : E = Si, Ge, Sn, Pb ar fi cea de anti-CaF_2 [2498] dar nu dispunem de date structurale care să confirme această afirmaţie.

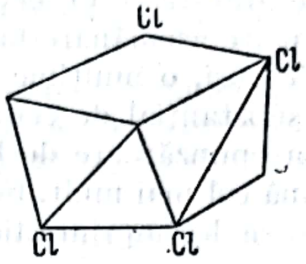
Coordinanţă antiprismatică are bariul în hidroxidul său octahidratat $Ba(OH_2)_8(OH)_2$ [1882, 1883] poliedrul fiind puţin distorsionat şi ca atare distanţele internucleare puţin diferite (între 2,69 şi 2,77 Å).

Scanned with OKEN Scanner

Peroxidul octahidratat $Ba(OH_2)_8O_2$ are aceeaşi geometrie [3031, 3254]. Dihidratul clorurii de bariu are cîte două molecule de apă şi cîte doi atomi de clor dispuşi antiprismatic, formînd straturi, ca şi analogul de stronţiu, dar aranjamentul steric al liganzilor diferă (vezi şi p. 320).



$Sr(OH_2)_4Cl_4$ în $SrCl_2 \cdot 2H_2O$



$Ba(OH_2)_4Cl_4$ în $BaCl_2 \cdot 2H_2O$

Atît clorul cît şi apa sînt bicoordinaţi la bariu fiind deci liganzi de punte, atomii de hidrogen legînd planurile între ele [1482, 1484]. Antiprismă deformată revine bariului şi în hexationatul de bariu şi potasiu $K_2Ba(S_6O_6)_2$ [1006].

Simetria *dodecaedrică* de coordinare, bariul o îmbracă în structuri de tip scheelit, $CaWO_4$, în : $BaMO_4$: M = Mo, W [519, 763, 2785, 3072], Mo [903], W [1394] sau în structuri de tip huttonit, $ThSiO_4$ în : $BaTh(EO_4)_2$: E = P, As [2696].

Sulfatul de bariu are o reţea strîns înrudită (la 40 kbari presiune simetria reţelei cubice creşte) [2353].

Fluorurile duble $BaCrF_4$ [840], $BaAgF_4$ [2186] tetragonale, au probabil o reţea foarte asemănătoare, deformarea ducînd la o reţea ortorombică pentru $BaCuF_4$ [3095].

Reţeaua de tip fosfură de toriu, Th_3P_4, se întîlneşte în sulfuri şi seleniuri duble : $BaLn_2E_4$: E = S, Se, Ln = La, Ce, Pr, Nd [981].

Reţea de tip Th_3P_4 cu goluri dodecaedrice are fosfura de bariu Ba_3P_2 [1843, 1844].

Aceste reţele se bucură de simetrie cubică iar următoarele, de simetrie rombică $BaLn_2S_4$: Ln = Nd, Sm, Gd — Lu, Y şi $BaLn_2Se_4$: Ln = Sn, Gd, Dy, Er, Yb, Lu ; Y [2263].

O reţea similară revine probabil şi sulfurii duble de bariu şi samariu $BaSm_2S_4$ [2601].

Bariul nu se poate substitui nici măcar pârţial în reţeaua granatică, de pildă în $Mn_3Al_2(SiO_4)_3$, aşa cum o face stronţiul [1385, 1386], dar hidroxialuminatul de bariu $Ba_3Al_2(OH)_{12}$ [29] are o reţea de tip granat (cu goluri tetraedrice neocupate).

Geometria dodecaedrică de coordinare s-a determinat pentru soluţiile solide $Ba_3Fe_{2-x}Ln_xUO_9$: Ln = Y, Er, Ho, Dy, $0 \leqslant x \leqslant 1{,}60$ [1179].

Prisma trigonală bipiramidată este poliedrul de coordinare pentru bariu în monohidratul hidroxidului său : $Ba(OH)_2 \cdot H_2O$ [206].

Acelaşi poliedru de coordinare se atribuie bariului în fluorurile duble $BaMnF_4$ [1573, 1574] şi $BaCoF_4$ [1573].

Structura *piroclorului* s-a găsit pentru unii oxofluorouranaţi(V) dubli de bariu şi metal alcalin $M^IBaU_2O_6F$: M^I = Na, K, Rb [1556].

Scanned with OKEN Scanner

Forme puțin distorsionate au compușii $Ba_2U_2O_7$ [1557] și $BaM^{III}M^{IV}M^{V}O_7$: M^{III} = La, Sm, Bi; M^{IV} = Ti, Zr, Hf, Sn; M^{V} = Nb, Ta [264].

Rețeaua *de tip* UO_3, distorsionată, s-a găsit pentru fluorura complexă $BaTl_6F_{20}$ [1231].

Coordinanță de două feluri manifestă bariul într-un bronz tetragonal de niobiu și titan $Ba_6Ti_2Nb_8O_{30}$ [2881] în care există două feluri de atomi de bariu: Ba_I anturat *regulat* deci antiprismatic (sau cubic?) de opt atomi de oxigen (la 2,82Å) și Ba_{II} coordinat cu 10 atomi de oxigen la diferite distanțe.

Alți compuși ce conțin bariu la coordinanțe diferite sînt:

Ba_2GeS_4: N.C. al Ba = 8 și 9	[2335]
Ba_2SnS_4: N.C. al Ba = 6 și 8	[2940]
$Ba_3Sn_2S_7$: N.C. al Ba = 8 și 9	[1514]
$Ba_7Fe_6S_{14}$: N.C. al Ba = 6, 7 și 8	[2879]

Fără specificarea formei de coordinare, s-a stabilit octacoordinanță pentru bariu în compușii: $BaGeO_3$ forma de temperatură înaltă [2877] și $Ba[B(OH)_4]_2$ [1656, 1657] (s-a părea că în tetrahidroborat bariul ar dispune de o geometrie prismatic-trigonală bipiramidată) și $BaMSi_4O_{10}$: M = Fe [508], Cu [2225].

Fosfatul de dietil și bariu, $Ba[(C_2H_5O)_2PO_2]_2$, conține cationul de asemenea octacoordinat [1700]. S-a putut stabili același număr de coordinație în acetonitril pentru hexaclorostibiatul de bariu: $Ba(CH_3C{\equiv}N)_8[SbCl_6]_2$ [3325]. Diacetamida (DA) se fixează de bariu în proporție de 4 moli în bromura de bariu, funcționînd chelatic: $(DA)_4BaBr_2$ [1069].

Fixarea a numai 3 moli de diacetamidă face ca în rețea să se rețină încă 2 moli H_2O, care completează N.C. la 8 știind că Br nu se fixează în aceste condiții la cation ci este implicat în legături de hidrogen.

În alți aducți probabil că bariul este de asemenea octacoordinat în $Ba(NH_3)_8Br_2$ [1397, 2443, 2511] și în $[Ba(NH_3)_8][As_4S_3N\cdot 4NH_3]$ [2835], sare ce se formează din realgar, As_4S_4, în NH_3 lichid, cînd se obține aductul $As_4S_4NH_3$ și apoi o imidă roșie închisă, As_4S_3NH a cărei sare de bariu coordinează 8 moli NH_3 în jurul atomului metalic.

Numărul de coordinație 8 posibil pentru bariu ar fi în:

$BaCe(CO_3)_2F$	[924]
$Ba_2UO_8\cdot 8H_2O$	[1977]
$Ba[ophen](ClO_4)_2\cdot 8H_2O$	[2024]
$BaCl_27[C_3H_5(OH)_3]\cdot 2H_2O$	[1201, 2960]
$Ba\{OP[N(CH_3)_2]_3\}_4(ClO_4)_2$	[817]

Triiodura și tiocianatul de bariu complexează cu polieteri ciclici, fiind posibilă octacoordinanța bariului [2292, 2294], (v. și p. 296). Diaminohexaeterul ce derivă de la trietanol-amină și etilen-glicol, în raport molar de 2 : 3 prin deshidratare, formează cu ionul de bariu „criptatul" cel mai stabil dintre cationii grupelor I A și II A ale sistemului periodic [784].

Scanned with OKEN Scanner

Sărurile de bariu, date de derivaţii fenolilor, sînt numeroase şi pot conţine bariul octacoordinat, ca în tetrahidratul *o*-toliletherglicolatului: $Ba[C_9H_9O_3]_2 \cdot 4H_2O$ [2190] şi în paranitrofenolaţii: $(C_6H_4O_3N)_2Ba(C_6H_5O_3N)_2 \cdot 4H_2O$ şi $(o\text{-}Cl\text{-}p\text{-}C_6H_3O_3N)_2Ba \cdot 8H_2O$ [1019].

Derivaţi halogenaţi ai nitrofenolilor dau săruri de bariu cu multe molecule de apă de cristalizare.

Astfel s-au preparat: 2-clor-4-nitrofenolat cu 7 molecule de apă [933], 2,6-diclor-4-nitrofenolat cu 4 [2710] şi 8 molecule de apă [2120] 2-brom-3-nitrofenolat ca tetrahidrat [1770], 2-brom-4-nitrofenolat ca hexahidrat [471] şi 2,6-dibrom-4-nitrofenolat ca decahidrat. x,x′-Dibrom-3-nitrofenolaţii cristalizează cu şase molecule de apă [1770, 1771], iar 2,4,6-tribrom-3-nitrofenolatul cu opt molecule de apă [738]. Dinitrofenolaţii cristalizează şi ei cu un număr variabil de molecule de apă. 2,4-Dinitrofenolatul cristalizează cu 4 [679], 5, 6 şi 7 molecule de apă [679, 1393], iar 6-brom-2,4-dinitrofenolatul cu 3 [1392], 4 [187] şi 5 molecule de apă [1392]. 2,4,5-Trinitrofenolatul de bariu prinde 4 molecule de apă [1310] în timp ce picratul poate cristaliza cu 3 [679], 4 [2383], 5 [1891, 1892] şi 6 molecule de apă [1728]. S-a preparat şi un 2,4-dinitronaftolat(1) de bariu cu 3 molecule de apă [1932].

Prin metoda extracţiei s-a putut demonstra existenţa unor complecşi cu 8-hidroxichinolină de tipul $Ba[oxinat]_4X_2$, $X = H$, RNH_3 [3049], RNH_3 [2096].

S-au putut obţine săruri ale aminoacizilor de pildă cea a glicolului $[H_2N-CH_2-COO]_2Ba \cdot 4H_2O$ [1655] sau halogenuri care complexează aminoacizi, ca N-metilglicina sau sarcosina

$$[H_3C-NH-CH_2-COOH] \cdot BaX_2 \cdot 4H_2O : X = Cl, Br \text{ [2333] şi betaina}$$

$$[(H_3C)_3\overset{\oplus}{N} - CH_2 - \overset{\ominus}{COO}]BaCl_2 \cdot 4H_2O \text{ [2330, 2331, 2332].}$$

Octacoordinanţa cationilor de bariu este frecventă, însă nu este constant cea mai importantă. În mulţi compuşi o depăşeşte şi în unii se întîlneşte şi hepta- sau chiar hexacoordinat. Totuşi se poate conchide că la numere mari de coordinaţie octacoordinanţa acestui element este destul de frecventă.

4.2.6. RADIUL

Valenţă: 2

88 Ra

Coordinanţe: 6—12 (?)

În stare metalică radiul, probabil, este cu structură cubică cu interior centrat, asemănător cu bariul.

În privinţa compuşilor săi există foarte puţine date, cu atît mai mult lipsesc datele structurale ale acestora.

Se ştie că fluorura de radiu RaF_2 are structura fluorinei [80].

Prin metoda extracţiei s-a putut pune în evidenţă un complex de radiu cu 8-hidroxichinolină: $Ra[oxinat]_2 \cdot 4[oxinatH]$ [2096].

În acest compus radiul ar putea avea coordinanţa între 8 şi 12, după cum 8-hidroxichinolina funcţionează mono-, respectiv bidentat.

Scanned with OKEN Scanner

Este de aşteptat să se poată obţine compuşi care să fie structural similari cu substanţele în care bariul este octacoordinat, să existe izomorfism între aceştia, aşa cum este de pildă cazul pentru sulfaţi — însuşire folosită încă demult pentru separarea şi identificarea radiului ca omolog al bariului.

4.3. GRUPA III B

4.3.1. SCANDIUL

Valenţă : 3

21 Sc

Coordinanţe : 4, **6**, 8.

Scandiul metalic se prezintă în structuri compacte, cea hexagonală fiind obişnuită. Se pare că scandiul ar putea avea şi o structură cubică cu interior centrat [1886]. Unele din aliajele sale sînt cu structură de CsCl, de pildă MgSc şi ScAl [2658], iar aliajul binar ScZn, de acelaşi tip, conţine atomii în aranjament cubic cu interior centrat în proporţie de 75—92,3% [1668]. Alte aliaje ale scandiului de tip CsCl sînt : ScM : M = Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ag, Pt, Au [860].

Se cunoaşte un aliaj de scandiu şi cobalt de tip $CuAl_2$ (v. p. 157, 158) cu coordinare antiprismatic-pătratică pentru Co, $CoSc_2$ [41] şi două aliaje de tip $MoSi_2$ (p. 135) $ScAg_2$ şi $ScAu_2$ [861].

Compuşii scandiului cu oxigen şi fluor sînt trataţi într-o lucrare cu 82 referinţe [2327]. Preferinţa netă a acestui element pentru hexacoordinanţa octaedrică îl apropie mult de aluminiu.

Coordinanţă *cubică* îşi asumă scandiul în uranatul(V) de scandiu $ScUO_4$ [2562], cu structură de tip CaF_2, şi în unele soluţii solide ale sistemelor $ThO_2—Sc_2O_3$, $UO_2—Sc_2O_3$, $UO_{2-x}—Sc_2O_3$ [3029] şi $MF_2 — ScF_3$: M = Sr, Ba [2462].

Structură de zircon cu scandiu coordinat *dodecaedric* au fosfatul, arseniatul şi ortovanadatul $ScEO_4$: E = P, As, V [2693].

Unele soluţii solide de calcogenuri ale scandiului şi uraniului(II) formează reţea de tip Th_3P_4 : $Sc_2X_3—UX$: X = S, Se, Te [765].

Sulfura de scandiu şi itriu $ScYS_3$ [3088] dispune de goluri dodecaedrice neocupate în reţea.

În Sc_4C_3 de tip anti-Th_3P_4 şi în unele reţele de tip granat acest element ocupă poziţiile octaedrice [1386, 1662].

Reţea de tip *piroclor* cu scandiul în poziţii octacoordinate se întîlneşte în titanat, platinat, germanat şi un stanat dublu nestoechiometric cu Yb :

$Sc_2M_2O_7$: M = Ti [435], Pt [1353], Ge [1618, 2735]

$(Yb_{1-x}Sc_x)_2Sn_2O_7$ [432]

$(Ln_{1-x}Sc_x)_2Ti_2O_7$: Ln = La, Sm—Lu, Y, x = 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 [1618]

Scanned with OKEN Scanner

Scandiul poate ocupa și poziții octaedrice de coordinare în rețeaua de tip piroclor, ca de pildă în : Sm_2ScMoO_7 [222].

Chelați de tipul acetilacetonaților, scandiul formează în mod normal cu număr de coordinație 6, de pildă : $Sc(acac)_3$ [1219, 1220, 3080]. Se cunosc însă unii aducți la compuși de acest tip în care scandiul este probabil octacoordinat. Astfel tris-(2-tenoil-trifluoroacetonatul) de scandiu complexează un mol de 1,10-fenantrolină sau α,α'-dipiridil: $LSc[Ttfac]_3$: L = ophen [516, 1642], dipy [1642].

S-au preparat și tetrakis-chelați ca săruri ale metalelor alcaline, cu acetil-acetonă, trifluoracetil-acetonă și hexafluoracetil-acetonă: ScL_4M^I : L = acac, tfacac, hfacac : M^I = K, Rb, Cs [1219, 1220].

S-a putut obține o sare a tetrafenil-boratului cu scandiul complexat la piramidon care funcționează bidentat prin oxigenul carbonilic și prin azotul terțiar exociclic, după cum rezultă din spectrele IR : $(pyram)_4Sc[B(C_6H_5)_4]_3$ [2617].

A fost preparat și caracterizat tetratropolonato-scandiatul de sodiu și acidul corespunzător $X[T]_4Sc$: X = H, Na [2114] însă nu există indicii sigure că într-însii scandiul este de coordinație 8. Același lucru pentru 8-hidroxichinolinatul $HSc[oxin]_4$ [2366, 2367].

Anionul acetat funcționează obișnuit bidentat și dacă acest fapt este valabil și la anionul complex pe care-l dă cu scandiul, acesta ar putea fi octacoordinat $Sc[OOC-CH_3]_4^{\ominus}$.

În dihidratul tetracarbonato-scandiatului de pentasodiu : $Na_5[Sc(CO_3)_4]2H_2O$ [3312] s-a determinat octacoordinanță pentru scandiu și hexacoordinanță pentru sodiu.

Cu ftalocianina, $C_{32}H_{18}N_8$, scandiul poate forma un complex cu 2 moli de ligand anionic $H[Sc(C_{32}H_{16}N_8)]_2$[1597] în care scandiul este foarte probabil coordinat după tipul sandwich, cu 8 atomi de azot heterociclici, în care caz geometria de octacoordinare ar fi de antiprismă pătratică.

Din cele arătate rezultă că în puține substanțe scandiul are cu certitudine numărul de coordinație egal cu opt. Unele formulări sînt încă sub semnul întrebării căci ele se bazează pe compoziții determinate și nu pe un studiu amănunțit de structură.

4.3.2. ITRIUL

Valență : 3

39 Y

Coordinanțe : 6, 7, 8, 9

Deși itriul cristalizează numai în structură hexagonal compactă *) se cunosc aliaje ale sale cu rețea de tip CsCl. Astfel s-au obținut și caracterizat următoarele faze echiatomice :

YM : M=Mg [860], Si [2658], Cu [858, 860, 2092], Ag [858, 860, 2092], Zn și Cd [565]. In [2092].

O rețea de tip $MoSi_2$ (p. 135) revine aliajelor YAg_2 și YAu_2 [861], iar rețea de tip AlB_2 (p. 254) au aliajele YGa_2 și YGe_2 [3197], YSiCu și YGeCu, ca și $YE_{1.33}Cu_{0.67}$ ($Y_3E_4Cu_2$) : E = Si, Ge [2485].

*) Într-o lucrare se menționează că itriul poate fi găsit și într-o formă cubică cu interior centrat [1886].

Scanned with OKEN Scanner

Un aliaj al itriului de tip FeB (p. 169) este YNi [238, 2157].

Un complex al itriului la gradul de oxidare zero s-a putut obține cu α,α′-dipiridilul (în atmosferă de azot) similar cu complecșii de Ca, Sr și Ba, dar compoziția acestuia nu e riguros 1 : 4, ci $Y[dipy]_{3.94}$ [1317].

Simetria *cubică* revine itriului în unele fluoruri duble de itriu și sodiu, NaY_3F_{10} [2176, 3283, 3302] în care Na și Y au numărul de coordi-

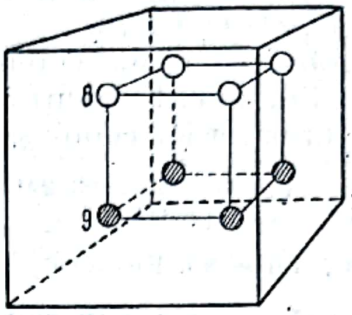


Fig. 201. — Alternarea straturilor 8 = O⁻ și 9 = F de unde rezultă deformarea tetragonală în YOF. (Y formează aranjamentul cubic compact nefigurat în desen).

nație 8, și la distanță mai mare se află încă 6F. Aranjamentul în rețea pentru cationi este același ca și al cesiului în CsCl, rețeaua în ansamblu fiind mai puțin simetrică. Tirfluorura de Y, YF_3, are o altă structură, care amintește pe cea a $PuBr_3$ dar un al nouălea F se găsește mai aproape de Y așa că trebuie privită coordinanța acestuia ca un compromis între numerele de coordinație 8 și 9 [1885, 3302].

Dihidroxi-clorura de itriu $Y(OH)_2Cl$ [1613] are structură de $PuBr_3$ (p. 167).

Atît forma rombică cît și cea monoclinică a acestui compus conține itriul coordinat cu 6 O și 2 Cl [1614]. Un aranjament cubic de tip CaF_2 caracterizează o fluorură dublă de sodiu și itriu, $NaYF_4$ [2556, 2989]. Aceeași rețea are și $NaCaCdYF_8$ în care cationii nu ocupă simetric pozițiile de octacoordinare cubică ci sînt dispuși statistic în rețea, în golurile respective [3161].

Aranjament de CaF_2 cunoaște și oxofluorura de itriu YOF ca și uranatul(V) YUO_4 [2562]. În oxofluorură alternează straturi de O cu straturi de F, rezultînd o deformare tetragonală a rețelei [2974, 2979, 3158, 3281] (v. fig. 201).

Se cunoaște și o formă romboedrică [1404, 2974, 2979, 3158, 3281]. Aceeași rețea de CaF_2 este proprie unor oxizi micști, Y_2TiO_5 [2354, 2421], Y_2ThO_5 [3029], Y_2UO_5 [3029], $Y_2Pb^{IV}_2O_7$ [2810] ca și $M^{II}Y_4Mo_3O_{16} : M^{II} =$ $= Ca, Cd$ și $M^{II}Y_4Mo_2WO_{16} : M^{II} = Ca, Cd$ [932], unor oxofluoruri, sau fluoruri, cu goluri cationice $Y_7O_6F_9$ [304], $(Ca,Y)F_{2+x}$ [582, 1238] și unor oxizi, nestoechiometrici, ca amestecul de oxizi de praseodim și itriu [1284] sau ca uranatul $Y_2O_3UO_{2+x}$ [3029], și alții [2910]. La zirconatul de itriu, presupus de structura piroclorului $Y_2Zr_2O_7$, analiza prin difracție cu neutroni a evidențiat o bandă lată, indicînd formarea de cristale mixte, care în domeniul acestei compoziții au structură de CaF_2 [2817].

Simetria *antiprismatică* deformată s-a găsit pentru trihidratul trisacetil-acetonatului de itriu $(H_2O)_2Y(acac)_3 \cdot H_2O$ [735, 1219, 2612]. Cele două molecule de apă sînt în poziție vicinală iar cea de a treia moleculă leagă prin lanțuri de legături de hidrogen moleculele chelaților în perechi. Pozițiile celor două molecule de apă se află la capetele unei muchii comune

cu o faţă pătratică a antiprismei [2804]. Acelaşi aranjament antiprismatic revine itriului din sarea $Mn_2Y(OH)_4AsO_4$ [2081].

Structură în straturi de antiprisme în reţele de tip *PbFCl* în care se poate considera coordinanţa 8 + 1, s-a găsit pentru YOCl [3279], pentru YOBr [1950] şi pentru α-YSF [739]. Aceeaşi coordinare antiprismatică+1 s-a determinat pentru trihidratul dioxalatului de itriu, în care cationul este anturat de 8 O, cel de al 9,-lea O fiind mai distanţat : $Y(C_2O_4)(HC_2O_4)3H_2O$ [2878].

Dodecaedrul ca formă curentă de coordinare a itriului s-a găsit în mulţi compuşi de diferite tipuri de structuri. Reţeaua *zirconului*, $ZrSiO_4$ este proprie următorilor compuşi de Y :

YEO_4 : E = P [548, 1683, 2693, 2915, 2929, 3069, 3071, 3161], As [2693, 3161], V [2027, 2693], Cr^V [2694]

$(Y,Ln)PO_4$: Ln = Nd, Eu [2956]

În natură se găsesc în soluţii solide o mare varietate de compuşi izomorfi ca de pildă : $(Zr,Y)(Si,P)O_4$ [2929] care pot conţine şi lantanide, toriu, uraniu, niobiu şi tantal.

Tipul de structură al scheelitei $CaWO_4$, în forme ca atare sau puţin distorsionate îl au : $MYMoO_4$: M = Na [1608, 1612, 1616, 2051, 2583, 2851, 3084], Li [2051], Rb [2051, 2583], Cs [3084]; $MY(WO_4)_2$: M = K [1609], Rb [2849], Cs [2849] ca şi $YLiF_4$ [2732, 3098], iar tipul de scheelită distorsionată-fergusonită, $Y(Nb,Ta)O_4$ [2926] revine pentru $YTaO_4$ [2505], şi pentru

$(Y,R)(Nb,Ta)O_4$: R = V, Ce—Sm, Gd, Dy, Er, Yb [1636]

$Ln_2M^{IV}M^{VI}O_8$: Ln = La, Gd, Lu, Y; M^{IV} = Si, Ge, Ti; M^{VI} = Mo, W [329]

Wolframatul dublu de litiu şi itriu, $LiY(WO_4)_2$ este descris contradictoriu : într-o lucrare i se atribuie reţea de scheelită [1610], iar altă lucrare susţine că are reţeaua wolframitei $FeWO_4$ (cu hexacoordinanţă la Fe, respectiv la Y şi Li) [1744].

Structura ipsosului (p. 233) se pare că o are hidratul sulfatului dublu de sodiu şi itriu : $NaY(SO_4)_2 \cdot H_2O$ [2133].

Aranjamentul dodecaedric din fosfura de toriu Th_3P_4 se găseşte în : MY_2S_4 :M = Mg, Ca, Sr, Ba, Mn [980] şi Ca la temperaturi înalte [2262]; MY_2X_4 : M = Sr, Ba şi X = S, Se [2263]; EuY_2Se_4 [2840].

La 77 kilobari şi 2000°C se formează reţeaua de tip Th_3P_4, cu unele goluri cationice, pentru Y_2S_3 şi Y_2Se_3 [861].

Numeroase sisteme s-au studiat ca soluţii solide, cu acelaşi tip de reţea : $(Y,M)_2S_3$: M=Sc [3088], La, Ce, Pr, Nd [3088, 3099]; Y_2X_3—UX : X = S, Se, Te [765]; $Y_5S_7 - UY_4S_7$ [765]; Y_2Se_3—YbSe [2841].

Mulţi granaţi conţin itriu, coordinat dodecaedric :

$[Y_3][Al_2][AlO_4]_3$ [146, 183, 369, 577, 886, 913, 1060, 1906, 2016, 2139, 2360, 2712]

$[Y_3][Ga_2][GaO_4]_3$ [477, 913, 1060, 1906, 2139, 2235]

$[Y_3][Fe_2][FeO_4]_3$ [554, 913, 1060, 1580, 1906, 2139, 2360, 2757, 3051]

$[Y_3][Te_2][LiO_4]_3$ [1538, 2019]

Scanned with OKEN Scanner

Cîţiva ortosilicaţi de lantanide şi de itriu au structură de granat ca $Y_2O(SiO_4)$, $Y_2Si_2O_7$ [3012] şi $Y_4Si_3O_{12}$ [369]. Un studiu privind distribuţia cationilor în granatul

$$Y_3Al_{5-c}Ga_cO_{12};\ c = 1,\ 2,\ 3,\ 4\ [1904]$$

arată că galiul are preferinţă pentru poziţiile tetraedrice în reţeaua granatului. Aceasta ar presupune că, de pildă, în granatul $Y_3Fe_4GaO_{12}$ galiul ar ocupa exclusiv poziţiile tetraedrice. Într-un studiu se arată însă o mai exactă distribuţie $Y_3[Fe_{1.9}Ga_{0.1}][Fe_{2.1}Ga_{0.9}]O_{12}$ [2180] pentru golurile tetraedrice, ceea ce denotă că nu întotdeauna un compus stoechiometric ocupă tot stoechiometric şi golurile din reţea. Există şi un studiu privind calcule de cîmp cristalin în granaţii de itriu şi aluminiu respectiv galiu în care itriul se înlocuieşte cu unele lantanide, urmărindu-se modificarea cîmpului [1639]. Compuşi nestoechiometrici s-au obţinut şi caracterizat în seria feritelor de tip granat :

$$Y_3Fe^{II}_xFe^{III}_{5-2x}Si_xO_{12};\ Y_3In_xFe_{5-x}O_{12};\ Y_{3-x}Bi_xFe_5O_{12};\ Y_{3-x}La_xFe_5O_{12}\ [1676];$$

$$(Mn_{3-x}Y_x)Al_2Si_3O_{12}\ [1386]$$

Aceste exemple ilustrează posibilităţile de substituţie izomorfă atît în poziţiile dodecaedrice cît şi în cele octaedrice şi tetraedrice. Exemple de substituţii izomorfe în poziţii dodecaedrice mai sînt :

$(Y_{1-x}Nd_x)_3Al_5O_{12}$ [146, 183, 185], $0 \leqslant x \leqslant 0{,}6$ [518]

$Y_{3-x}Ln_xAl_5O_{12}$: Ln = Nd, Sm—Yb şi $x = 0{,}25$ [103] $x = 0{,}05$ [104]

$Y_{3-x}Nd_xGa_5O_{12}$ [886]

$Na_{1.5}Y_{1.5}Cr_2Ge_3O_{12}$ [2021]

Exemple de substituţii izomorfe în poziţii tetraedrice şi octaedrice, sînt :

$Y_3(Al,M)_5O_{12}$: M = Ga [184, 185, 577], Cr [146]

$Y_3Co_{2.5}Ge_{2.5}O_{12}$ [1783]

$Y_3Fe_{5-x}M_xO_{12}$: M = Ga [1862], Sc, Cr [2319]

$Y_3Fe_{4.88}Ru_{0.008}Zn_{0.06}O_{12}$ [1677]

$Y_3[Mg_xM^{III}_{2-x}][M^{III}_{3-x}Si_x]O_{12}$: M^{III} = Fe, $x \leqslant 2{,}0$; Al, $x \leqslant 1{,}7$; Ga, $x \leqslant 1{,}0$ [2140]

Cîţiva compuşi nestoechiometrici cu toate golurile ocupate nestoechiometric, sînt :

$[Y_{3-x}Mg_x][Mg_yAl_{2-y}][Al_{3-(x+y)}Si_{(x+y)}]O_{12};\ x < 0{,}8,\ y < 1{,}0$ [2941]

$[Y_{2.9-x}Bi_xCa_x][Fe_{5-x}Si_x]O_{12}$ [2633]

$[Y_{3-2x}Ca_{2x}][Fe_{5-x}V_x]O_{12}$ [33, 2319]

$[Y_{3-2x}Ca_{2x}][Fe_{5-x}Sb_x]O_{12}$; $[Y_{3-x}Ca_x][Fe_{5-x}Sn_x]O_{12}$ şi

$[Y_{3-x}Gd_x][Fe_{5-y}M^{III}_y]O_{12}$: M^{III} = Al, Ga [2319]

$[Y_{3-2x}Ca_{2x}][Fe_{5-x-y}In_yV_x]O_{12}$ $0 \leqslant y \leqslant 0{,}35$ $0 \leqslant x \leqslant 1{,}2$ [3053]

În carbonato-tetrasilicatul monohidratat $Ca_2(Y, Ln)_2Si_4O_{12}CO_3H_2O$. [3094] toți cationii de Ca, Y și Ln se află în poziții deodecaedrice.

Interesant este complexul itriului cu hexafluoroacetil-acetonă și cesiu $Cs\{Y[hfacac]_4\}$ [270, 505, 1219, 1221, 1793, 1796], deosebit de volatil [1793] și cu particularitatea că itriul este legat chelatic în mod neobișnuit căci inelele chelatice nu conțin muchiile *m* ci pe cele *g* ale dodecaedrului (v. și p. 185).

Toți chelații analogi cunoscuți pînă la acest compus au avut cuprinse muchiile *m* sau *a*, ale dodecaedrului. Faptul că s-au putut include în chelați muchiile *g* apare ca posibilă stereoizomeria combinațiilor dodecaedrice, presupusă ca imposibil de pus în evidență din cauza ușurinței de trecere de la o formă de stereoizomer la alta (nerigiditate) (v. p. 190).

Compuși de itriu cu rețea de *piroclor* sînt următorii :

$Y_2E_2O_7$: E = Ti [249, 250, 342, 430, 435, 1617, 1618, 2427, 2551], Nb, Ta [2921], Pt [1353], Ru [290], Ge [1618, 2735], Sn [432, 1353, 3219]

$YHoTi_2O_7$ [1618]

$YHoSnTiO_7$ [432]; Y_2FeSbO_7 [430]; Y_3TaO_7 [2505]

$Gd_4[Gd_2Sb_2]O_{14}$ [2151]

S-au obținut și unele soluții solide cu această structură ca :

$Y_2(Sn_{1-x}Ti_x)_2O_7$ [432]

$Y_2(Ti_{1-x}M_x)_2O_7$: M = Zr, x = 0,36, 0,50, 0,64; Ge, x = 0,1, 0,3, 0,6 [1618]

$(Y_{0,9}Ga_{0,1})_2Ti_2O_7$ [1618]

$(Y_{1-x}M_x)_2Ti_2O_7$: M = In, x = 0,2 — 0,8; Bi, x = 0,2, 0,4, 0,5; Cr, x = 0,2, 0,4 [1618]

$(Y_{1-x}M_x)_2Sn_2O_7$: M = In, Bi [432]

În natură se găsesc compuși ce conțin Y în soluții solide, cum sînt :

$Y(Nb,Ta,Ti)_2O_6(OH,H_2O)$ [2927]

$Y_xM_2O_6(F,OH,O)_z$: M = Sb, Nb, Ta, Ti, Fe, $1 \leqslant x \leqslant 2$ și $0 \leqslant z \leqslant 1$ [2927]

Alături de itriu se mai pot găsi Ca, Na, K, Fe, Ce, Th sau U. Itriul poate fi conținut ca impuritate pe lîngă Ce, Th sau U — în piroclorul $(Na_2Ca)Nb_2O_6(F,OH,O)$ [2927]. În acesta niobiul poate fi substituit de asemenea cu Ti. Într-un alt piroclor itriul este hexacoordinat Sm_2YNbO_7 [222].

Scanned with OKEN Scanner

O structură înrudită revine compușilor cu formula generală AB_2O_6 în care pentru A există coordinanță 8 iar pentru B, 6. Astfel sînt :

$(Y, Ln)(Nb,Ti)_2O_6$ [43]; $(Fe, Mn)(Nb,Ta)_2O_6$ [43, 2921]

$(Y, U, Fe,Ti)[Ti_2O_6]$; (Y,Er, Ce, U, Pb, Ca) $[(Ti,Nb,Ta)_2(O,OH)_6]$;

$(Ce, La, Y, Th, Mn, Ca)[(Ti, Zr, Nb, Ta)_2O_6]$;

$[Y, Ce,Ca, Na, Th, U)[(Nb,Ta,Ti)_2O_6]$ [2922]

Într-un oxid complex, dacă itriul se află în proporție mică față de bariu el ocupă pozițiile dodecaedrice iar dacă este în proporție mai mare ocupă și goluri octaedrice : $Ba_3Fe_{2-x}Y_xUO_9$ $0 \leqslant x \leqslant 1{,}6$ [1179]. Dacă $x < 1$, bariul este coordinat octaedric iar itriul dodecaedric, iar dacă $x > 1$, o parte din atomii de itriu ajung la coordinanța 6. În sarea bazică $Y_3Cl_2O(OH)_5$ se întîlnesc două feluri de atomi de itriu, ambii octacoordinați [1615].

S-au obținut complecși cu liganzi organici în care itriul este octacoordinat. Astfel dimetil-formamida dă $Y[O{=}CH{-}N(CH_3)_2]_8(ClO_4)_3$ [1670, 1673], conductibilitatea lui în nitrometan fiind de electrolit, 1 : 3.

În aceleași condiții se formează complexul analog cu difenil-formamida, dar numai cu 6 moli, $Y[O{=}CHN(C_6H_5)_2]_6(ClO_4)_3$ [1673].

Tetrametilen-sulfoxidul se coordinează cu un număr de moli intermediar, $Y[OS(CH_2)_4]_{7.5}(ClO_4)_3$ [3316] dar γ-butirolactama dă un complex analog, cu 8 moli $Y[O{=}\overline{C(CH_2)_3NH}]_8(ClO_4)_3$ [2011] pe cînd din N-metil-γ-butirolactamă se coordinează numai 7 moli [2163].

Într-un alt complex similar se reține 2 moli de apă, probabil coordinați la itriu, asigurîndu-i astfel N.C. = 8 :

$$(H_2O)_2Y[O{\leftarrow}N(CH_2{-}CH_3)_3]_6[Cr(NCS)_6]\ [2278]$$

Azotatul de itriu complexează cu mai puțini liganzi întrucît însuși anionul $NO_3^{\ominus}$ coordinează la metal, de pildă în complexul cu trifenil-fosfin-oxid :

$$[(C_6H_5)_3P{\rightarrow}O]_4Y[O_2NO]_2(NO_3)\ [721]$$

S-au obținut complecși și cu trifenil-arsin-oxid cu următoarele stoechiometrii :

$Y[OAs(C_6H_5)_3]_2(NO_3)_3CH_3CH_2OH$; $Y[OAs(C_6H_5)_3]_3(NO_3)_3$;

$Y[OAs(C_6H_5)_3]_4(NO_3)_3$ [722]

Dacă se folosește dimetil-sulfoxidul ca ligand, acesta se leagă numai în proporție de trei moli la un ion :

$$[(CH_3)_2S{\rightarrow}O]_3Y[O_2NO]_3\ [2437, 2438]$$

Fiind neelectrolit în acetonă și acetonitril, coordinanța itriului poate fi minimum 6 — dacă azotatul este monodentat — și maximum 9 dacă $NO_3^{\ominus}$ funcționează bidentat. Coordinanța 8 i-ar reveni acestui cation dacă doi anioni ar complexa chelatic și numai unul monodentat ceea ce este posibil și plauzibil, prin analogie cu alte cazuri.

Azotatul de itriu s-a complexat de asemenea cu α,α'-dipiridil disubstituit cu *n*-butil, dovedindu-se, prin spectre de rezonanță magnetică nucleară a protonului, structura acestui aduct :

$$[4,4'(\text{-}n\text{-}C_4H_9-)_2\text{dipy}]Y(O_2NO)_3 \quad [1276]$$

Monohidratul propionatului de itriu, $Y[OOC-CH_2-CH_3]_3 \cdot H_2O$ [2363], în stare dimeră ar avea itriul coordinat cu 8 atomi de oxigen.

Itriul se poate complexa cu piramidonul ca și Sc, $[pyram]_4Y[B(C_6H_5)_4]_3$ [2617]. Tropolona se poate coordina în raport de 4 moli la un ion-gram de itriu, $Y[T]_4X : X = H, Na$ [2114].

S-au sintetizat mulți β-dicetonați care conțin pe lîngă 3 moli de ligand chelatic încă un mol de ligand neutru bidentat, sau doi moli de ligand monodentat care completează numărul de coordinație la opt :

$(H_2O)_2Y[acac]_3L : L = H_2O, CH_3OH$ sau lipsește complet [2481]

$LY[acac]_3 : L =$ ophen [1641], dipy [1976]

$L_2Y[RR'pdn]_3 : R$ și $R' = C_2H_5$ și $n\text{-}C_4H_9$, C_6H_5, $R = R'$ sau $R \neq R'$ [567, 1439, 2191]

L poate fi un ligand monodentat ca apa H_2O, dioxan $O(CH_2-CH_2)_2O$, tri-*n*-butilfosfat $(n\text{-}C_4H_9O)_3PO$, dimetil-sulfoxid $(CH_3)_2SO$, trioctil-fosfinoxid $[CH_3-(CH_2)_7]_3PO$, amoniac NH_3, piperidină $(CH_2)_5NH$, piridină C_6H_5N, chinolină C_9H_7N sau *n*-butil-amină, $C_4H_6-NH_2$.

Acetil-acetanilida dă un dihidrat tris-chelatic analog :

$$(H_2O)_2Y[RR'pdn]_3 : R = CH_3, R' = NH \cdot C_6H_5 \quad [486]$$

Tris-acetil-acetonatul anhidru, respectiv fără uree — un ligand suplimentar — în stare monomeră ar conține metalul hexacoordinat dar se sugerează că prin dimerizare N.C. crește la 8 [2412].

Tetrakis-[dicetonato-]anioni se pot forma cu itriul ca generator de complex cu acetilacetona, trifluoracetilacetona, hexafluoracetilacetona, tenoiltrifluoracetona sau cu benzoil-trifluoracetona : $Y[acac]_4M^I : M^{I\oplus} =$ = metal alcalin [1219]; $Y[tfacac]_4^{\ominus}$ [1219], $Y[hfacac]_4^{\ominus}$ [700, 1219] (săruri izolate cu K, Rb, Cs[1221] ; $Y[Ttfac]_4^{\ominus}$ [700] ; $Y[btfac]_4^{\ominus}[H_2N(CH_2)_5]^{\oplus}$ [3271].

S-au putut obține cîțiva carbonato-complecși ai itriului în care acesta este probabil octacoordinat :

$$Na_5[Y(CO_3)_4] \quad [1025] ; \quad Na_3[Y(CO_3)_3] \cdot 6H_2O \quad [1025] ;$$

$$K_5[Y(CO_3)_4] \cdot nH_2O ; n = 7, 16 \quad [1014]$$

Scanned with OKEN Scanner

Formiatul de itriu cristalizează cu $2H_2O$ necesari pentru asigurarea coordinației 8, $(H_2O)_2Y[OOCH]_3$ [638].

Apa de cristalizare din tris-oxalatoitratul de potasiu ca și din fenoxiacetat este cel puțin în parte coordinată la metalul trivalent astfel că se realizează o coordinație mare, cel puțin 8 :

$$K_3[Y(C_2O_4)_3] \cdot 6H_2O \quad [2400]$$

$$Y[OOC-CH_2(OC_6H_5)]_3 \cdot 3{,}5H_2O \quad [2401]$$

În soluție sînt multe specii moleculare cu coordinanța 8, folosite în extracție pentru dozări [2095]. Hidroxiacizii organici se complexează cu itriul dînd tetrakis-anioni; astfel este acidul α-hidroxiizobutiric, $Y[OOC-C(CH_3)_2OH]_4^{\ominus}$ [1368]. Inelul chelatic se poate forma fie din 4 atomi, cu atomi de oxigen din carboxil, fie din 5 atomi, cînd primul din atomi este cel hidroxilic sau eteric, cum se poate observa la cele două formule din urmă [1368 și 2401]. Acizii tartrici complexează itriul și anume în mod diferit după natura stereoizomerului, racemic sau mezo [1878]. Deosebit de stabil este complexul de itriu cu 2 moli de acid 2,6-dicarboxipiperidin-acetic $C_9H_{13}O_6N$ [2993], complex în care itriul este cu foarte mare probabilitate octacoordinat.

1,2-bis[piridin-α-aldimino]-etanul în soluție complexează itriul predominant în raport molar de 2 la 1 :

$$\{Y[C_2H_4\text{-}1,2\text{-}(\alpha\text{-}C_5H_4NCHN)_2]_2\}^{3\ominus} \quad [849]$$

Dacă nu se complexează cu molecule de solvent suplimentare, simetria de coordinare a itriului trebuie să fie cea dodecaedrică întrucît cel de-al doilea mol de ligand are loc numai în planul perpendicular pe acela în care se înscrie primul ligand, în așa fel ca trapezele alcătuite de atomii de azot să fie cele ale dodecaedrului. Liganzi similari au fost folosiți pentru a se obține complecși ai itriului (și ai unor lantanide) printre care sînt N,N′-bis-(saliciden)-etilendiamina : $1,2\text{-}C_2H_4[N=CH(o\text{-}C_6H_4-OH)]_2$ [854] și etilen-diamino-bis-acetilacetona : $1,2\text{-}C_2H_4[N=C(CH_3)(CH_2-COCH_3)]_2$ [855].

Acești liganzi sînt tetradentați și bis-complecșii cationilor sînt bineînțeles cu numărul de coordinație 8, însă complecșii obținuți au o compoziție mai complicată.

Este interesant de menționat că percloratul de itriu complexează 4 moli de 2,2′-dipiridil-1,1′-dioxid, în care inelele chelatice ce s-ar închide (s-ar putea forma și punți) ar fi heptaatomice : $Y[1,1'\text{-}(O)_2dipy]_4(ClO_4)_3$ [1972].

În concluzie se poate constata că itriul are în combinații foarte adesea numărul de coordinație 8, așa cum rezultă din studiile de structură făcute pînă în prezent.

4.3.3. LANTANUL

Valenţe : 0,3

57 La

Coordinanţe : (3!), 6—12

Lantanul metalic are structură compactă în ambele variante, cubic şi hexagonal *. Puţine aliaje au structură de CsCl, ca de pildă LaMg [1706], LaZn [860], LaAg [860], LaIn [2092] şi LaTl [1706]. Aliajul La_3Mg este de tip NaTl (p. 292) [860, 1412]. Altul este de tip $ThSi_2$ (p. 261) şi anume $LaSi_2$ [1732, 3197] iar de tip AlB_2 (p. 254) sînt :

LaM_2 : M = Cu [3197], Ga [1732, 3197], Hg [3197]

LaSiCu şi $LaSi_{1.33}Cu_{0.67}$ (=$La_3Si_4Cu_2$) [2485]

LaGeCu şi $LaGe_{1.33}Cu_{0.67}$ (=$La_3Ge_4Cu_2$) [2485]

Ca şi toriul, acest metal îşi poate asuma coordinanţe extrem de mari în aliaje, de pildă în $LaCo_{13}$ în care lantanul are N.C. = 24 [3306]. O valoare minimă pentru coordinanţă, *trei*, o are lantanul în tris-[bis-(trimetilsilil)-amido]lantan(III) : $La\{N[Si(CH_3)_3]_2\}_3$[387]. Studii preliminare de raze X arată că acest compus este *monomer*.

Un compus sensibil la aer al lantanului cu grad de oxidare zero este cel cu α,α′-dipiridil, ce se obţine în tetrahidrofuran din $LaBr_3(dipy)_2$ şi Li_2dipy : La[dipy]$_4$ [1318]. În absenţa aerului şi a umidităţii este stabil pînă la 240°C. După paramagnetismul său de 1,8 magnetoni Bohr, rezultă că în acest complex există un singur electron cu spin necuplat.

Hidrura de lantan, LaH_2, are o reţea de tip fluorină, cu simetrie *cubică* de coordinare cu H [1364]. Aceeaşi reţea o au şi fluorurile duble : $NaLaF_4$[2556] şi $KLaF_4$[3161, 3279], în care cationii sînt mai mult sau mai puţin dezordonaţi în reţea [3279]. Compuşii cu oxigen au uneori reţea de tip CaF_2 ca în uranatul(V) de lantan, $LaUO_4$ [2562], sau în oxidul dublu de lantan şi praseodim [1284]. LaOF este de asemenea cu structură de CaF_2. Se cunoaşte o formă tetragonală [2974, 2979, 3281] şi una romboedrică [1404, 2974, 2979, 3281] (vezi şi p. 329).

Următorii oxizi micşti au de asemenea reţele de tip CaF_2 : $La_2O_3ThO_2$ [791], La_3NbO_7[666, 3000], $LaNb_2O_7$ (aproape de punctul de topire) [3000], La_2MoO_6 [380], $M^{II}LaMo_3O_{16}$ şi $M^{II}LaMo_2WO_{16}$: M^{II} = = Ca, Sr, Cd, Pb [932], ca şi soluţiile solide ale fluorurii de lantan $M^{II}F_2$— —LaF_3 : M^{II} = Ca, Sr, Ba [1238] şi ale oxidului de lantan într-un niobat $(1-x)La_3NbO_7 + xSm_3NbO_7$ [2983].

Simetrie *antiprismatică* deformată prezintă lantanul în tris-acetilacetonatul de lantan dihidratat $(H_2O)_2La[acac]_3$ [1779, 2338], ca şi în unii silicaţi complecşi ca

$Na_2(Na,Mn)(Sr,Ca)La[(Zn,Mg,Fe,Mn)(Si_6O_{17})]$ [2832] sau

$(La_{2.1}Ce_{1.7}Ca_{0.2})(Sr_{2.1}Ca_{0.9})Na_2(Na_{0.8}Mn_{0.2})(Zn_{1.5}Mg_{1.3}Fe^{II}_{0.7}Mn_{0.5})(Si_{5.85}Fe^{III}_{0.15})O_{17}$ [181].

Aranjament antiprismatic+1 în straturi, de tip PbFCl, se întîlneşte la oxohalogenurile lantanului LaOX :X = Cl, Br, I [197, 1950], X = Cl [1607] la sulfofluorură LaSF [739, 1237], ca şi la ditelurură $LaTe_2$ [3110].

---

* Lantanului metalic i se atribuie şi o formă cubică cu interior centrat [1886] dar probabil că această structură apare numai în prezenţa altor metale (ca impurităţi).

Coordinarea *dodecaedrică* este foarte frecventă și se întîlnește în multe tipuri de rețele. Această simetrie de coordinare o are lantanul în rețeaua de tip scheelită, $CaWO_4$, uneori deformată, în sărurile:

$MLa(MoO_4)_2$: M = Li, Na [2051], K [1608], Rb [2051, 2052, 2583, 3023], Cs [2051, 2849, 3084]

$MLa(WO_4)_2$: M = Li [1610], K [1609, 2850], Rb [2849], Cs [2849]

și în soluțiile solide:

$CaWO_4-La_2(WO_4)_3$ și $CaWO_4-NaLa(WO_4)_2$ [561]

$Na^{I}La(M^{VI}O_4)_2$: M^{I} = Li, Na, K, M^{VI} = Mo, W [2785]; M^{I} = Na, M^{VI} = Mo, W [2053]

$Ln_2M^{IV}M^{VI}O_8$: Ln = La, Gd, Y sau Lu, M^{IV} = Si, Ge, Ti, M^{VI} = Mo, W [329]

Structură de scheelită distorsionată monoclinic, de tip $ThSiO_4$ — huttonită — revine următorilor compuși:

$LaEO_4$: E = P [1695, 2077, 2689, 2693], As [2689, 2693], V [479, 936, 2689, 2693] Ta [1694], Cr [752]

$KLa(CrO_4)_2$, $(La, Nd)PO_4$, $(La, Eu)PO_4$ [2956]

Rețea de ipsos (p. 233) ar reveni sulfatului dublu de sodiu și lantan monohidratat $NaLa(SO_4)_2.H_2O$ [2133].

Rețeaua tetrafosfurii de tritoriu, Th_3P_4, o au unele sulfuri, seleniuri și telururi. Așa sînt:

La_3E_4: E = S [981], Se [981, 1374], Te [896, 981, 982, 2249]

MLa_2S_4: M = Mg [980], Ca, Sr, Ba [980, 981], Sm, Eu, Yb [2998]

$AgLa_5S_8$ [189]

$TlLa_5X_8$: X = S, Se, Te [2369]

MLa_2Se_4: M = Ba [981], Eu [2840]

ULa_2X_4: X = S, Se, Te [765]

$PbLa_2Te_4$ [58]

În toți acești compuși există o coordinanță constantă octaedrică a calcogenului și dodecaedrică a metalului. Se cunosc însă compuși cu aceeași rețea, dar de altă stoechiometrie și anume La_2X_3 unde X este S, Se sau Te. Spectrele de raze X sînt aceleași ca și pentru La_3X_4, respectiv Th_3P_4 [267]. Aceasta înseamnă că rețeaua este foarte asemănătoare. Este interesant de văzut cum se modifică coordinația atomilor în acești compuși, coordinanță ce diferă cu natura calcogenilor. Se observă că formulele de compoziție se pot scrie ca multipli și anume: $(La_3X_4)_3$ ca La_9X_{12} și $(La_2X_3)_4$

ca La_8X_{12} sau $Ln_{8/3}X_4$ ceea ce înseamnă că fiecare a noua poziție dodecaedrică rămîne neocupată în compușii La_2X_3. Acesta este cazul pentru X = Te [896] în care lantanul este octacoordinat pe cînd telurului îi revine coordinanța variabilă: la un atom de Te hexacoordinat revin cîte doi Te— pentacoordinați — astfel ca suma coordinanțelor să fie 16 [2.8 = =2.5+6). Utilizînd formule de coordinare, în care cifrele superscrise indică numerele de coordinație, se poate scrie $La_2^{[8]}Te_2^{[5]}Te^{[6]}$. Trisulfura de dilantan, în schimb, conține sulf pentacoordinat exclusiv, iar lantanul are pentru jumătate din atomii săi N.C. = 8 și cealaltă jumătate are N.C. = 7, așa că formula de coordinare este $La^{[8]}La^{[7]}S_3^{[5]}$ [217, 297, 2811] (această formulă coordinativă se verifică de asemenea, întrucît 8+7 = 3.5).

Structura calcogenurilor de acest tip a fost studiată de mai multe colective de cercetători:

La_2E_3: E = S [981, 2811], Se [267, 981], Te [58, 726, 896, 981, 982, 2228, 2249].

Tipul de structură Th_3P_4 este foarte frecvent, în domenii largi de compoziție și pentru alte lantanide [981]. De pildă, telurura de lantan poate exista cu compoziții între La_2Te_3 și La_3Te_4 [58, 59] formulat $La_{3-x}Te_4$, x fiind cuprins între 0 și $\left(3-\frac{8}{3}=\right)$ 0,33 [896].

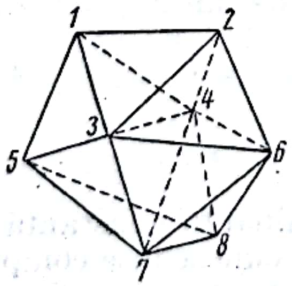
Soluții solide de acest tip mai sînt:

La_2S_3—Ln_2S_3: Ln = Ln, Y [3088], Nd, Dy—Lu, Y [3099].

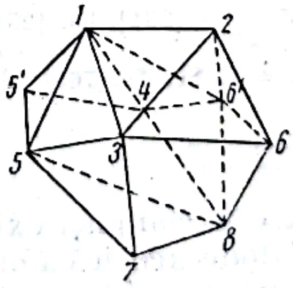
Rețea de tip *anti*-Th_3P_4 are aliajul de rodiu La_4Rh_3 [2797, 3085].

Coordinarea dodecaedrică a lantanului în structuri de tip *granat* este rară, ea se întîlnește în ortosilicat și în ortosilicatul bazic La_2OSiO_4 [3012]. De asemenea s-a regăsit această rețea în unii compuși nestoechiometrici, ca $Y_{3-x}La_xFe_5O_{12}$ [1676] și $La_3(Ga_xAl_{5-x})_5O_{12}$ [478].

Octacoordinanța lantanului în complexul greu solubil, $\{La[NTA]_2\}[Co(NH_3)_6]$ [241] trebuie să fie de asemenea dodecaedrică, analog cu complexul zirconiului (vezi p. 189). Interesantă este structura carbonatului de lantan octahidratat $La(CO_3)_3 \cdot 8H_2O$ prin faptul că poliedrul de coordinare derivă de la dodecaedru prin dedublarea a două vîrfuri B opuse, rezultînd o coordinare ca în bipiramida hexagonală care are pe direcția axială cîte doi atomi de fiecare parte, așa că N.C. = 10 [2760]:



Dodecaedrul



Dodecaedrul+2

Structură de $PuBr_3$, compusă din straturi, este proprie iodurii de lantan, LaI_3 [124, 126, 3274].

Într-o lucrare (cu 20 referințe) se afirmă că probabil La_2S_3 are structură de $PuBr_3$ [2406] ceea ce este în contrazicere cu [981] și [2811].

Octacoordinanţă în reţea de tip *piroclor* este stabilită pentru următorii compuşi :

$La_2M_2O_7$: M = Zr [761, 923, 2250, 2427, 2551], Ti [342, 1618, 2551], Ce [431], Sn [432], Pb [2810] şi

$La_2(Sn_{1-x}Ti_x)_2O_7$ [432]

$(Sm_{1-x}La_x)_2Ti_2O_7$; x = 0,1 şi 0,2 [1618]

Aceeaşi structură revine unor compuşi de compoziţie mai complicată :

$3La_2O_3.Sb_2O_5$ [2151]

La_3NbO_7 [2983]

$PbLaTiNbO_7$ [263]

$M^{II}LaM^{IV}M^{V}O_7$; M^{II} = Ca, Sr, Ba, Cd, Pb, M^{IV} = Ti, Zr, Hf, Sn, M^{V} = Nb, Ta [264]

$(1-x)La_3NbO_7 + xSm_3NbO_7$: $x \leqslant 0{,}8$ [2983]

Lantan octacoordinat se întîlneşte şi în minerale complexe, de niobaţi şi tantalaţi, ca de pildă

(Ce, La, Y, Th, Mn, Ca) [(Ti, Zr, Nb, Ta)O_6] [2922].

În tetraboratul de trifer(III) şi lantan, lantanul este octacoordinat :

$LaFe_3B_4O_{12}$ [1511]

În prezent există multe lucrări cu caracter preparativ, în care se găsesc şi investigaţii privitoare la octacoordinanţa lantanului. Astfel, percloratul de lantan se poate solvata cu dimetil-formamidă, dimetil-acetamidă, dimetil-sulfoxid sau trietil-aminoxid, dînd complecşii următori :

$LaL_8(ClO_4)_3$: L = $[OCHN(CH_3)_2]$ [1670, 1673], $[OC(CH_3)N(CH_3)_2]$ [2047], $[OS(CH_3)_2]$ [1674, 1696]

$La[ON(C_2H_5)_3]_8[Cr(NCS)_6] \cdot 2H_2O$ [2278]

Diaminele alifatice (α) ca şi 1,10-fenantrolina formează tetrakis-chelaţii :

$La[en]_4X_3$: X = Cl, Br, ClO_4, NO_3 [1001]

$\{La[H_2N\,CH(CH_3)CH_2NH_2]_4\}X_3$: X = Cl, ClO_4, NO_3 [576]

$La[ophen]_4(ClO_4)_3$ [1672]

Azotatul de lantan complexează numai cu un mol de α,α′-dipiridil, probabil pentru că se coordinează şi anionul. Se cunoaşte 4,4′-di-(*n*-butil)-α α′-dipiridil complexul azotatului :

$[ONO_2]_3La\{4,4'[CH_3(CH_2)_3]_2[dyp]\}$ [1276]

Aceeaşi sare fixează 4 moli de dimetil-formamidă, care pe baza conductibilităţii se poate formula :

$$[ONO_2]_2La[OCHN(CH_3)_2]_4NO_3 \quad [1671].$$

Probabil că la fel se coordinează şi metilendifosfonaţii la azotatul de lantan : $(NO_3)_3La[OP(OR)_2CH_2(OR')_2PO]$: unde R = R' = etil, 2-propil-(2), *n*-butil, 2-butil(2), *n*-amil, 2-amil(2), *n*-hexil, 3-metil-2-butil(2), R = etil, R' = 2-propil(2) cît şi R = *n*-butil, R' = 2-butil(2) [2769].

Azotatul de lantan are anionul ceva mai bazic decît ClO_4 şi se coordinează şi el la cation, fixînd dimetilsulfoxidul în cantităţi mai mici decît percloratul, astfel încît să se asigure coordinanţa 8 :

$$[ONO_2]La[OS(CH_3)_2]_4 \cdot NO_3 \quad [2437, 2438].$$

Formularea de mai sus se bazează pe datele obţinute din conductibilităţi molare în acetonă, acetonitril, dimetil-formamidă şi dimetil-sulfoxid [2438]. O comportare asemănătoare o denotă şi halogenurile. Clorura, cu tendinţă mai mare de a se coordina şi ea la cation, formează dimeri şi fixează 4 moli de ligand suplimentar :

$$\{[(CH_3)_2SO]_4Cl_2\text{-}\mu\text{-}ClLa\}_2 \quad [2439]$$

Iodura, în schimb, mai puţin bazică, leagă 8 moli de ligand :

$$La[O{=}CH{-}N(CH_3)_2]_8I_3 \quad [2041]$$

γ-Butirolactama însă, se fixează atît la perclorat cît şi la azotat în proporţie de 8 moli : $La[C_4H_7ON]_8X_3$: X = ClO_4 [2011], NO_3 [2010, 2025]. Se cunoaşte şi N-metil-butirolactamo-complexul percloratului : $La[C_5H_9ON]_8(ClO_4)_3$ [2011, 2163].

Alţi compuşi carbonilici ciclici ce se coordinează similar sînt etilenureea, 1,3-propilenureea ca şi tetrametilensulfoxidul LaL_8X_3 : L = etilenuree, X = NO_3 [2725], L = 1,3-propilenuree, X = NO_3, ClO_4 [503], L = tetrametilen-sulfoxid, X = ClO_4 [3316].

Tetrakis-[2,2'-dipiridil-1,1'-dioxid] lantanul în percloratul acestuia este interesant prin aceea că se închid inele heptaatomice, dacă cationul este monomer [1972].

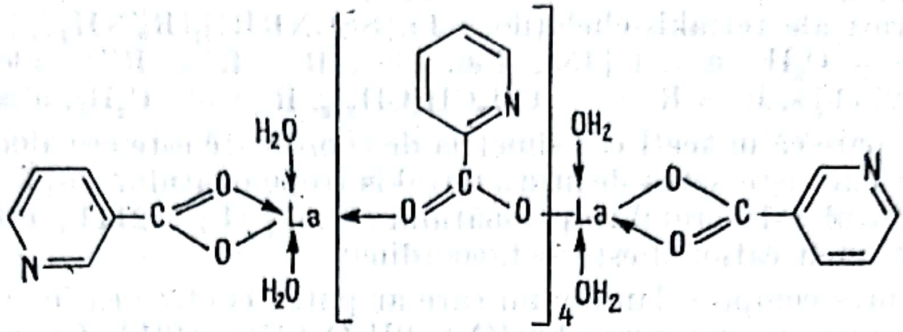
Lantanul ca şi alte metale complexează cu piramidonul formînd tetrakis-chelaţi : $La[pyram]_4[B(C_6H_5)_4]_3$ [2617].

Se cunosc mai mulţi carboxilaţi de lantan. Triacetatul hidratat, $LaAc_3.1{,}5H_2O$, este semnalat a conţine metalul cu N.C. > 9 [1535] dar anionii cloracetici par a asigura octacoordinanţă în compuşii de tipul $La[OOCCH_{3-n}Cl_n].L$: n = 1, L = $H_2NC(NH_2)_2$ [85] ; $La[OOCCH_{3-n}Cl_n]_3.L$: n = 1, 2, 3, L = [ophen] [85, 2844], n = 1, 2, 3, L = [dmophen] [85], n = 1, 2, 3, L = [dphophen] [85, 2844], n = 1, 2, 3, L = [5-NO_2-ophen] [85].

Acidul hidroxietilen-diamino-triacetic formează un complex intern dihidratat al lantanului în care ligandul anionic este hexadentat şi apa este coordinată la cation astfel că rezultă coordinanţa 8 pentru acesta [1992].

Scanned with OKEN Scanner

Acidul picolinic dă un dihidrat al sării sale de lantan [2080], care în stare cristalină este format din unităţi dimere : 4 carboxilaţi sînt de punte şi cîte un carboxilat este chelatic bidentat la metal, $2H_2O$ completînd coordinanţa la 8 :



Cupferonul (N-nitrozofenil-hidroxil-amina) formează tris-chelatul lantanului care mai coordinează un mol de 1,10-fenantrolină pentru a ajunge la coordinanţa 8 : [ophen] La[cupferon]$_3$ [2370].

S-au sintetizat şi caracterizat mulţi chelaţi β-dicetonici ai unor lantanide printre care şi ai lantanului. Tris-acetilacetonatul are un complex cu 1,10-fenantrolină : [ophen]La[acac]$_3$ [1641]. Ligandul neutru poate fi înlocuit cu apă [1219].

S-a obţinut şi tetrakis-chelatul acestuia, ca anion : $[La(acac)_4]^{\ominus}$ [428, 1219].

Terţ-butil-pentan-diona(2,4) formează tris-chelat cu lantanul şi coordinează 2 moli de tri-(*n*-octil)-fosfinoxid, pentru completarea coordinaţiei la 8 : $\{[H_3C(CH_2)_7-]_3PO\}_2$ La[RR′pdn]$_3$: R = $-CH_3$, R′ = $-CH_2C(CH_3)_3$ [428].

Acelaşi ligand monodentat completează la octacoordinanţă şi tris-chelatul trifluoro-acetilacetonei [1,1,1-trifluoro-pentandionei(2,4)] : $\{[H_3C-(CH_2)_7-]_3P-O\}_2$La[tfacac]$_3$ [428]. Apa poate şi în acest compus completa şi ea coordinanţa la 8 [1219].

S-au izolat şi săruri alcaline ale tetrakis-anionului La[tfacac]$_4^{\ominus}$ [1219].

[1,1,1,5,5,5-Hexafluoro-pentandiona(2,4)] formează cu lantanul următorii compuşi cu toţii octacoordinaţi : $(H_2O)_2$La[hfacac]$_3$.nH_2O, n = 0, 1 [1219, 2480]; *trans*-$(H_2O)_2(F_3CCOO)$La[hfacac]$_2$ [2480]; La[hfacac]$_4$M : M = metal alcalin [1219], Cs + H_2O [745], NH_4+nH_2O, n = 0, 1 [2480] Hpy + nH_2O, n = 0, 1 [2480].

Apa necoordinată la lantan se pierde uşor, prin şedere sau încălzire. Se mai cunosc sărurile : La[hfacac]$_4$.X : X = $(C_2H_5)_3NH$, 2,6-$(CH_3)_2C_5H_3N$ [1975]; La[RR′pdn]$_4$X : R = CF_3, R′ = $C(CH_3)_3$, X = Na [254]; R = CF_3, R′ = C_6H_5, X = $(C_2H_5)_3NH$ [1975]; R = CF_3, R′ = C_6H_5, X = $(CH_2)_5NH_2$ [3271]; R = CF_3, R′ = C_4H_3S, X = $(C_2H_5)_3NH$ [1975].

Se cunoaşte şi tris-chelatul monohidratat al acestui din urmă complex [1799].

Esterii β-cetonici pot forma chelaţi cu lantanul dacă acesta este combinat cu alcoolul izopropilic sau *terţ*-butilic. Din benzen s-au obţinut compuşii : $[(CH_3)_2CHO]_n$La[RR′pdn]$_{3-n}$: R = $-CH_3$, R′ = $-CH_3$,

$-C_2H_5$, n = 0,1,2 [2033] și $[(CH_3)_3CO]_nLa[RR'pdn]_{3-n}$: R = $-CH_3$, R' = = $-CH_3$, $-C_2H_5$, n = 1, 2 [2033].

Foarte probabil că acești compuși sînt polimeri și deci lantanul să aibă coordinanță mare, cel puțin 8.

Anionii N,N-dialchilditio-carbamat se leagă de lantan, bidentat dînd săruri ale tetrakis-chelaților : $La[SSCNRR']_4[R''_nNH_{4-n}]$: R = R' = = R'' = $-C_2H_5$, n = 4 [455, 456, 458], R = R' = R'' = alchil, n = 1, 2, 3, 4 [2771] și R = R' = $-CH_2CH(CH_3)_2$, R'' = $-C_2H_5$, n = 3 [2771].

Se pare că în acest caz simetria de coordinare este cea dodecaedrică.

Se cunoaște sarea de litiu a tetrakis-tropolonatului $La[T]_4Li$ [2114]. Tris-chelatul γ-izopropil-tropolonatului : $La[\gamma\text{-iT}]_3$ [2111] este polimer în așa fel încît cationul este octacoordinat.

Dintre compușii lantanului care ar putea conține cationul cel puțin octacoordinat se pot cita : $La(IO_3)_3.2H_2O$ [378, 2491], $La_2(SO_4)_3.9H_2O$ [2029], $La[O{=}C(NH_2)_2]_6Cl_3$ [676] și $La[OOC{-}CH_2{-}OC_6H_5]_3.2{,}5H_2O$ [2401].

Octaeterii macrociclici (v. p. 291, 296) pot funcționa octadentat față de lantan în complecși cu tiocianat sau cu triiodură [2292, 2294]. Bazele Schiff, obținute din aldehida salicilică și etilendiamină (în raport molar de 2 :1) complexează cu β-dicetonați ai lantanului [854] dînd compuși înalt coordinați ai acestuia, probabil și cu N.C. = 8.

Deosebit de interesant este faptul că s-a putut pune în evidență formarea de complecși, între azotatul de uranil și azotatul de lantan, în soluții diluate în raport de 1 :1 și 1 :2 [1217]. Fără îndoială că în acești complecși azotatul este ligandul de punte iar cationii sînt cel puțin octacoordinați. S-ar putea ca și în sarea $La_4[U(C_2O_4)_4]_3.3H_2O$ [1285] lantanul, ca și uraniul, să fie octacoordinat.

α-Hidroxiacizii organici formează în soluție complecși anionici de tipul $[La(OOC\text{-}CHOH\text{-}R)_4]^{\ominus}$ [426, 1368, 3077], complecșii aceștia avînd cationul minimum octacoordinat. Acidul formic se comportă asemănător [3077]. Pentru tartrați s-au determinat și constante de stabilitate [3251] și s-a comparat comportarea stereoizomerilor racemic și mezo la complexare [1878]. Cu acidul nitrilotriacetic (H_3NTA) s-a obținut o sare $Na_3La(NTA)_3.2H_2O$ [2577] în care lantanul ar putea avea coordinanța mult mai mare de 8, eventual chiar 12. Probabil că numărul de coordinație 8 revine ftalatului [355] și picolinatului de lantan [2388].

Ftalocianina (FcH_2) formează cu ionul de lantan compusul $La[Fc]_2H$ [2034], probabil de tip sandwich în care metalul este coordinat antiprismatic de către anionii heterociclici.

În concluzie, se poate constata că acest element are o deosebită preferință pentru numere mari de coordinație, între care N.C. = 8 este foarte frecvent, fără a fi singurul. Se cunosc multe combinații ale lantanului 9-coordinate sau chiar mai mult.

Particularitățile lui, ca element, cap de lantanide, se datoresc fără îndoială faptului că în atomii acestuia, nivelele $6s5d$ și $4f$ sînt cele mai apropiate energetic, favorizînd astfel coordinanțele cele mai înalte posibile.

Scanned with OKEN Scanner

4.3.4. LANTANIDELE

Valenţe : 2, **3**, 4

58 Ce — 71 Lu

Coordinanţe : (3!) 6—12

Seria 4*f* de elemente prezintă o foarte mare asemănare între ele. Cu toate acestea există suficiente deosebiri, în special de ordin structural care justifică tratarea fiecărui termen al seriei, separat, individual. Înainte de aceasta totuşi se impune tratarea lor laolaltă, fie întrucît există compuşi cu o totală analogie pentru toţi membrii lantanidelor — absenţa compuşilor de prometiu se datoreşte fără îndoială indisponibilităţii acestui element pentru cercetare, fiind radioactiv—fie din cauza unor generalizări făcute de unii autori, pe baza datelor experimentale pentru cîţiva termeni ai seriei. Astfel de generalizări implică totdeauna un oarecare risc şi nu o dată s-a dovedit că generalizarea nu este nici riguroasă şi uneori nici măcar aproximativ valabilă. Literatura citată în acest paragraf subliniază generalizările făcute fie pe baza cunoaşterii concrete a compuşilor tuturor termenilor, fie în scopul urmăririi unor considerente anumite. Tot aici sînt citate lucrările care au fost disponibile numai prin intermediul revistelor de referate.

În stare metalică europiul este singurul lantanid cu structură cubică cu interior centrat. Reţea de *CsCl* au însă multe elemente lantanidice în aliaj cu multe metale [562]. Astfel de metale pot fi cuprul [860, 864, 1706], argintul, aurul [864, 1706] sau zincul, cadmiul, taliul [1706], magneziul [860, 1706] în proporţii atomice de 1 : 1 deci cu formula generală : LnM.

Dacă M este cuprul, atunci Ln poate fi numai Tb, Ho, Er şi Tm, dacă în schimb M este Mg, lantanidele care nu se aliază în fază de CsCl sînt : Ce, (Pm?), Eu, Yb şi Lu [1706].

Aliaje de tip $ThSi_2$ (p. 261) dau şi lantanidele cu siliciul : $LnSi_2$ [407, 1732, 2313].

Cîteva lucrări teoretice de ansamblu privesc coordinanţele lantanidelor în compuşii lor cu calcogenuri [2365], participarea orbitalilor *f* la octacoordinanţă [3092], sau sistematizează compuşii coordinativi ai acestor elemente [1415, 2039].

Răspîndirea lantanidelor se pune, într-un articol, pe seama efectului coordinanţei [1937].

Fluorurile duble de sodiu şi lantanid, $NaLnF_4$, au o structură *cubică* de tip CaF_2, ca şi unele sisteme ce conţin CaF_2 sau LnF_3, alături de $NaLnF_4$ [2556]. Se cunosc oxizi micşti cu această reţea :

Ln_2MO_6 : M = Mo, W [380]

$MLn_4Mo_3O_{16}$: M = Ca, Sr, Cd, Pb [931, 932]

$MLn_6Mo_4O_{22}$: M = Ca, Sr, Cd, Pb [931]

$MLn_4Mo_2WO_{22}$: M = Ca, Sr, Cd, Pb [932]

$M^{I}Ln_4Mo_3O_{15}F$: M^{I} = Li, Na, K [931]

Rețeaua fluorurii de calciu, cu golurile anionice, o au oxizii elementelor $4f$, $5f$ și M_2O_3 unde M = Ga, In, Tl [2557]. Relația dintre rețeaua CaF_2 și aceea a acestor oxizi este dată în figura 202.

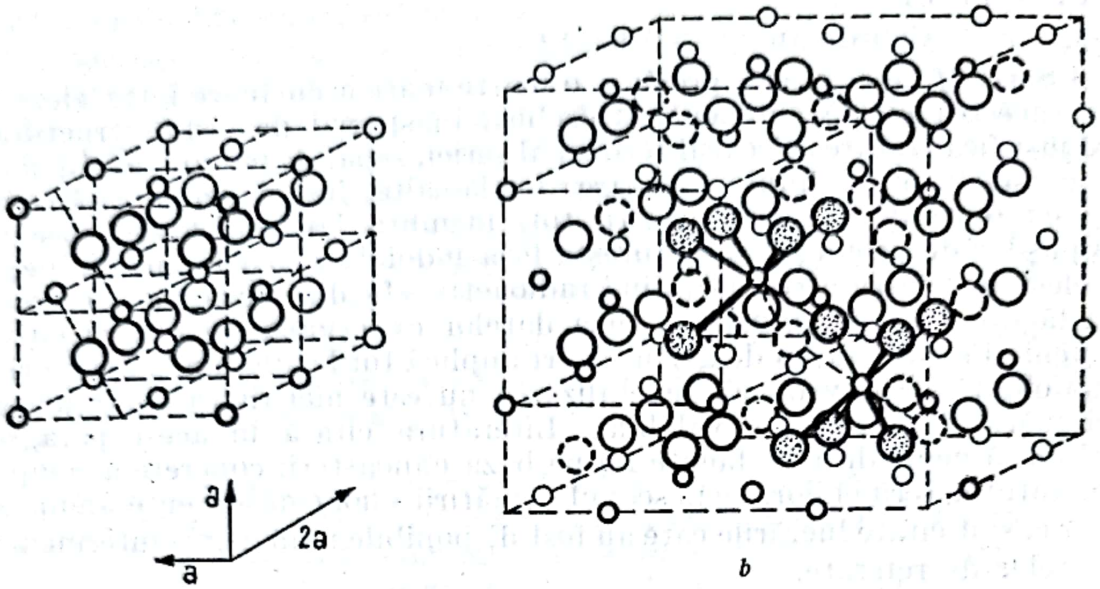


Fig. 202. — *a* — Rețeaua CaF_2; *b* — Golurile anionice în Ln_2O_3 reprezentate prin cercuri punctate [3159]. Cercurile punctate arată atomii de oxigen care lipsesc din rețeaua fluorinei. Se observă că există două tipuri de coordinări, lipsa a doi atomi de pe o față a cubului de coordinare sau de pe 2 vîrfuri ale cubului situați pe diagonala ternară.

Coordinarea efectivă este în această rețea de 8—2 adică 6 de tip cubic, puțin obișnuit. Aceeași rețea dar cu mai puține goluri, revine sistemelor $ThO_2M_2O_3$, $UO_2M_2O_3$ și $UO_{2+x}M_2O_3$ în care M este Ln sau Sc, Y [3029]. Aceeași structură o au și Ln_2TiO_5 [2354], unde Ln = Gd, Dy, Y, precum și Ln_3NbO_7 [666], ca și unele soluții solide [2910].

Aranjament *antiprismatic* tetragonal deformat se pare că revine lantanidelor în mineralul complex :

$$Na_2(Na,Mn)(SrCa)Ln[(Zn,Mg,Fe,Mn)(Si_6O_{17})]$$ [2832]

și se atribuie aceeași simetrie de coordinare complecșilor azotaților și percloraților de lantanide cu dimetil-sulfoxid, ca și percloraților complexați cu dimetilformamidă, piridin-N-oxid și 1,10-fenantrolină [2842].

Structură de PbFCl, deci antiprismă+1, în straturi, este proprie unor oxohalogenuri : LnOX : X = Cl, Ln = La — Ho, X = Br, Ln = =La, Nd, X=I, Ln=La, Sm, Eu, Tm, Yb [1950], ca și unor calcogenofosfuri, -arseniuri și -stibiuri : LnXY : X = P, As, Sb, Y = S, Se, Te [1403].

O rețea înrudită au și compușii $Ln(OH)_2Cl$ [1607].

Simetrie *dodecaedrică* de coordinare au cationii lantanidelor în mai multe tipuri de rețele. Structura *scheelitei* sau forme distorsionate ale acesteia o au vanadații, niobații, molibdații și wolframații de lantanide $LnMO_4$: M = V [936], Nb [1958]; $Ln_2(MO_4)_3$: M = Mo, W [3303, 3304, 3305]. În acești din urmă compuși două treimi din golurile dodecaedrice sînt ocupate, vacante fiind o treime, de aceea se poate scrie formula generală și astfel : $Ln_{2/3}(MO_4)$ [3303].

În sărurile duble de lantanide și metale alcaline toate pozițiile dodecaedrice sînt ocupate, ca în scheelită :

$M^{I}Ln(MO_4)_2$: M^{I} = Li, Na, K, M = Mo, W [380] și M^{I} = Cs, M = Mo [3084]

$KLn(MO_4)_2$: M = Cr, Mo, Ln = La—Nd, Tb—Lu, Y [1608], M = W, Ln = La—Sm (fără Pm) [1609, 2850]

$LiLn(WO_4)_2$: Ln = La—Gd (excepție Ce), Ho, Dy, Tb [1610]

Wolframații de Eu—Lu nu mai sînt de tip scheelit, ei între ei fiind însă izostructurali [1609]. Se cunosc condiții de creștere a cristalelor de tip scheelit [2634].

Structură de Th_3P_4 cunosc multe sulfuri, seleniuri și telururi [58, 189, 296, 860, 981, 982, 1373, 1665], ca și calcogenuri duble [189, 765, 980, 981, 2248, 2264, 2841, 2998, 3088]. Este important de remarcat că nu toate lantanidele dau aceeași structură cu calcogenul respectiv. Se vor enumera compușii existenți la fiecare element în parte (v. mai departe).

Tipul *granat* se întîlnește pentru puțini compuși

$Ln_3M_5O_{12}$: M = Al, Ga [2016], Al [369], Ln = lantanid, Y [2016]

$Ln_3M_{2,5}Ge_{2,5}O_{12}$: M = Mg, Co, Ni, Zn [230]

$Ln_3Te_2Li_3O_{12}$ [2019]

$Ln_4Si_3O_{12}$ [369]

De asemenea se cunosc granați de itriu și aluminiu cu unele lantanide, pentru care s-au aplicat unele calcule de cîmp cristalin [1639]. Ortoși disilicații cîtorva lantanide (Sm, Eu, Yb ca și Sc Y, La) au structură de granați [3012]. Aranjamentul dodecaedric se mai găsește pentru lantanide în unele minerale mai complexe. Un exemplu este cel al unui carbonato-tetrasilicat monohidratat :

$Ca_2(Y, Ln)_2(Si_4O_{12}) \cdot CO_3 \cdot H_2O$ [2570, 3094]

Structura stratificată a *tribromurii de plutoniu* revine unor halogenuri de lantanide [125, 126]. Astfel sînt :

LnI_3 : Ln = La, Ce, Nd [126]

și probabil, $Ln(OH)_2Cl$ [1607] sînt cu aceeași structură.

O structură frecventă pentru combinațiile lantanidelor este cea a *piroclorului*. Printre acestea se numără titaniați, zirconați, hafniați, stanați, rutenați :

$Ln_2M_2O_7$: M = Ti [432, 435, 1617, 2354, 2551], Zr [2354, 2551], Hf [2354], Sn [432, 3219], Ru [290]

Se cunosc și soluții solide între acești compuși [432, 2354] ca și paladați și platinați obținuți la presiuni înalte: $Ln_2Pd_2O_7$ la 65 kbari [2808], $Ln_2Pt_2O_7$ la 3 kbari [2808] și la 20—60 kbari [1353]. O structură înrudită o au: $Ln_2^{[8]}M_4^{[7]}O_{11}^{[4]}$: M = Ti, Zr, Hf [2354] și (Y,Ln)$(Nb,Ti)_2O_6$ [43].

S-au sintetizat aproximativ 380 compuși cu formula generală $Ln_6M_2E_2X_{14}$: X = S, Se, M = metal hexacoordinat, E = P^V, Si, Ge, Sn, Pb, Al, Ga, In, Be [983] în care Ln are coordinanța 8.

Dintre combinațiile complexe sintetizate și caracterizate în care lantanidele sînt octacoordinate — dar nu exclusiv — sînt mulți complecși și chelați. Carbonații și azotații fixează cu ușurință un anion suplimentar pentru a atinge octacoordinanța. Astfel prin schimb ionic s-a dovedit existența unei singure specii de complex în exces de carbonat de potasiu și anume $La[CO_3]_4^{5\ominus}$ [1022], sărurile izolate fiind $M[Ln(CO_3)_4]nH_2O$: M = =Na, K, n = 1, 2, 3, 4 [1023].

Azotatul unui lantanid coordinează azotatul din sarea de trifenil-benzil-fosfoniu a acestuia formînd sarea dublă

$$Ln(NO_3)_4^{\ominus}[C_6H_5-CH_2-P(C_6H_5)_3]^{\oplus} \quad [1968].$$

Din spectrele de absorție în vizibil ale unor ioni de lantanide, și anume din tranzițiile hipersensibile, s-a putut ajunge la concluzia că acești ioni se află în soluție cu coordinanța (9 și) 8, în soluții diluate ca $Ln(H_2O)_8^{3\oplus}$ și în soluții mai concentrate coordinați și cu anioni [1533]. Trecerea de la coordinanța 9 la 8 este favorizată cu creșterea numărului de ordine a lantanidului.

Dimetilsulfoxidul se coordinează și el în cantitate tot mai mică la perclorat:

$(ClO_4)_3Ln[OS(CH_3)_2]_n$: Ln = La — Nd, n = 8, Sm — Ho, Y, n = 7, Er — Lu, n = 6 [1696].

Aceeași succesiune de scădere a numărului de moli coordinați cunoaște și dimetilacetamida. În compușii de tip: $(ClO_4)_3Ln[OC(CH_3)N(CH_3)_2]$, pentru Ln = La —Nd, n = 8 [2047] apoi 7 și 6 moli revin la lantanidele mai grele.

Dimetil-formamida se comportă asemănător la complexare [1671].

Scăderea numărului de coordinație cu numărul de ordine al lantanidului se observă și la complexarea cu tributilfosfat:

$(NO_3)_3Ln[OP(O-n-C_4H_9)_3]_3$ [1534]

Spectre de rezonanță magnetică nucleară (cu ^{31}P) ca și spectrele Raman arată în sistemele cu solvent de extracție tri-*n*-butil-fosfat că lantanidele ușoare sînt cu N.C. = 8 și 9, iar cele grele cu 7 [1534].

Oxizii fosfinelor și arsinelor terțiare funcționează ca liganzi față de azotații lantanidelor. În acești complecși s-au evidențiat coordinanțe înalte 9 și 10 alături de 8. Formularea pentru complecșii octacoordinați este redată cu două grupe azotat bidentate:

$(ONO_2)_2Ln[OP(C_6H_5)_3]_4NO_3$ [721, 722, 2512]

S-au sintetizat arsinoxizi analogi de următoarele stoechiometrii: $Ln(NO_3)_3[OAs(C_6H_5)_3]_2[C_2H_5OH]$ și $Ln(NO_3)_3[OAs(C_6H_5)_3]_n$: n = 3, 4

[722]. Aminoxizii heterociclici formează complecși asemănători, de pildă piridin-N-oxidul cu perclorați : $(ClO_4)_3Ln[ONC_5H_5]_n$[1675].

4-Picolin-N-oxidul generează de asemenea cationi lantanidici octacoordinați : $[Ln(ONC_5H_4CH_3)_8]^{3\oplus}$ [2512].

Acidul α-picolinic formează săruri cu lantanidele în care funcționează bidentat. N-Oxidul său, în schimb, este monodentat $Ln(ONC_5H_4COO)_3$ [1880].

Cele 14 lantanide care formează sărurile acestea sînt octacoordinate în soluții de KNO_3 0,1 molar. Se cunosc constantele lor de stabilitate pentru care s-a dat și o relație matematică [1880].

În condiții complet anhidre sărurile lantanidelor coordinează etilendiamină în acetonitril ca solvent. S-au obținut substanțele :

$Ln(en)_nX_3$: n = 3, 4, X = $NO_3^{\ominus}$, $ClO_4^{\ominus}$, $Br^{\ominus}$ [1000]

$(ONO_2)_2Ln[dien]_2(NO_3)$ [1002]

$Ln[trien]_2(NO_3)_3$ [1001]

În tris-chelați există $NO_3^{\ominus}$ bicoordinat pe cînd în tetrakis-chelați lipsește o astfel de coordinare, concluziile fiind pentru minimum octacoordinanță [1000].

α,α'-Dipiridilul și 4,4'-dimetil-α,α'-dipiridilul formează complecși cu lantanidele, probabil octacoordinate [1245] ca și 1,10-fenantrolina. Săruri izolate cu aceasta din urmă sînt : $Ac_3Ln[ophen]$ și $(NO_3)_2Ln[ophen]_2NO_3$ [1273].

Fără a exista un argument experimental cert în privința coordinării azotatului, se poate afirma că acesta fiind mai puțin bazic decît acetatul, se coordinează în mai mică măsură la cation, compensîndu-se un azotat coordinat cu un al doilea mol de ligand, pentru a se satisface octacoordinanța. Nu este însă exclusă posibilitatea unui număr de coordinație chiar mai mare. Tris-chelații β-dicetonelor fixează la fel un mol de 1,10-fenantrolină : $(LL)_3Ln[ophen]$: LL = β-dicetonat [850, 1274, 2478].

Chelații β-dicetonici și similari formează obiectul unui mare număr de lucrări deoarece luminescența unor compuși se poate utiliza în materiale laser lichide [3009]. Un articol cu 106 referințe [731] cuprinde literatura ce se ocupă cu această temă. Studiul spectrelor de emisie [328, 571, 2182, 2609], studii magnetice [1746, 1792] ca și determinări de structură [415, 416, 2512, 2605, 2606, 2607, 2608, 2609] sînt toate axate pe folosirea în special a tetrakis-chelaților octacoordinați ai unor lantanide, ca materiale laser lichide. Coordinarea este considerată drept factorul major al proprietăților urmărite [416]. Geometria de coordinare este discutată pe echilibrul

$$\text{dodecaedru} \rightleftharpoons \text{antiprismă}$$

în care pentru tris-chelați se ocupă 6 puncte de chelat iar două puncte de coordinare sînt ocupate de solvent. Tetrakis-chelații nu mai au nevoie de solvent pentru completarea numărului de coordinație, octacoordinanța însemnînd saturație. Determinările de structură ale unor rețele ale chelaților lantanidelor arată că deși aparent au și N.C. = 6 pentru tris-chelați, există un număr de coordinație „latent" în aceste rețele care este 8, rezultat prin polimerizare [570, 954, 1271, 1272, 2992, 2994, 2995] sau prin

fixarea unui „extraligand" [732, 1274, 1997, 2479, 2608, 3236]. Tetrakis-chelaţii pot fi derivaţi de la acetil-acetonă: $Ln[acac]_4^{\ominus}$ [308, 309, 413, 415, 428, 781, 2478] sau formulaţi în general: $Ln[RR'pdn]_4^{\ominus}\ Cs^{\oplus}$ [310, 2182, 2609].

Printre acestea se numără chelaţii cu 2,4-decandiona [1160], trifluoroacetilacetona [413, 1951], hexafluoroacetil-acetona [2478, 2480, 2876], benzoiltrifluoro-acetona [2484], 1,1,1-trifluoro-5,5-dimetil-hexandiona(2,4) [1951].

Structurile ambigue în soluţie se datoresc „nerigidităţii" sistemului chelatic [415] (v. şi cap. introductiv).

Chelaţi de lantanide similari formează, de asemenea, salicil-aldehida [566], acidul salicilic [1434], 5,7-dibromo-8-hidroxichinolina [2372], etilendiamino-bis-acetilacetona [855], produsul de condensare al picolinaldehidei cu etilendiamina [849], acidul 1-hidroxiciclopentan-carboxilic (1) [2390], acidul fenoxiacetic [1690] sau acidul nitrilo-triacetic [2040].

Astfel de liganzi se coordinează în proporţie de 2 moli dacă sînt tetradentaţi sau 4 moli, cînd funcţionează bidentat, asigurînd octacoordinanţa lantanidelor. Nitrilotriacetatul (NTA), de pildă, se coordinează la lantanide în proporţie de un mol şi de maximum doi moli. Se cunosc valorile pentru constantele de stabilitate K_2 ale complecşilor tuturor lantanidelor (exceptînd Pm!) şi itriului cu formula generală $[Ln(NTA)_2]^{3\ominus}$ [2040].

Se cunosc complecşi micşti cu iminodiacetat (IM) şi cu N-β-hidroxietil-etilendiaminotriacetatul (N), cu formula generală $[Ln(IM)(N)]^{3\ominus}$ [2994] în care există posibilitatea coordinanţei 8 cel puţin.

Tropolona şi derivaţii săi, γ-izopropil-tropolona şi tiotropolona formează tetrakis-chelaţi cu formula generală $NaLn[T]_4$: T = tropolonat [2114], cunoscîndu-se toţi termenii seriei lantanidelor fără prometiu, aceeaşi serie formînd şi dietilditiocarbamatul în tetrakis-chelaţii săi:

$Ln[SSCN(C_2H_5)_2]_4^{\ominus}[N(C_2H_5)_4]^{\oplus}$ [455, 456]

Alte lucrări, mai puţin concludente în privinţa numărului de coordinaţie 8, se referă la studii de extracţie cu aplicaţii analitice [2095] sau se ocupă de constante de stabilitate. Combinaţiile complexe ale lantanidelor cu hidroxiacizi organici ca liganzi sînt trecute în revistă cu 29 referinţe în [424], rapoarte între diverse constante de stabilitate se găsesc în [1879], proprietăţi luminescente, cu 27 referinţe cuprinde [84], iar [605] conţine entalpii şi entropii de formare a complecşilor ionilor lantanidici trivalenţi cu acizii glicolic, lactic şi izobutiric. Un studiu comparativ privind stabilitatea complecşilor lantanidelor cu acidul 1,2-diaminociclohexan-tetraacetic şi cei ai actinidelor, periodic omoloage, este cuprins în [228]. Mandelaţii [2389] şi picolinaţii de lantanide [3388] sînt studiaţi în privinţa echilibrelor ce se stabilesc în soluţie, determinate fiind constantele succesive de stabilitate K_1-K_4, K_4 avînd valori între 0,2 şi 0,018 pentru picolinaţi. Există un studiu privind extracţia lantanidelor cu acidul hex-oxi-etilfosforic [2310]. În toate aceste lucrări există argumente mai mult sau mai puţin evidente pentru numărul de coordinaţie 8 fără a fi însă singurul posibil. Un ligand deosebit de interesant este acidul 2,6-dicarboxi-piperidin-N-acetic prin faptul că formează complecşi 1 la 1 şi

1 la 2 mult mai stabili decît cei cu acidul nitrilotriacetic. Acest acid se potrivește pentru numerele de coordinație mari ca acelea ale lantanidelor [2993]. S-au determinat constantele de stabilitate pentru toate lantanidele — exceptînd prometiul — și inclusiv itriul.

În ultimul timp s-au preparat selenocianați de lantanide înalt coordinate $Ln(LL)_n(NCSe)_3xROH$: Ln = lantanid, Sc și Y, LL = 2,2′-dipiridil, 1,10-fenantrolină, urotropină, diantipirinil-metan, R = CH_3, C_2H_5, n = 2, 3, 4, x = 0,3 [1147].

Față de numărul atît de mare de compuși ai lantanidelor în care acestea se găsesc înalt coordinate, coordinanța 6, ca limită inferioară este relativ rară. Surprinzătoare este coordinanța 3 ce s-a găsit în tris-[bis-(trimetilsilil)-amido]-lantanide(III) :

$Ln\{N[Si(CH_3)_3]_2\}_3$ [387] care este coordinanța minimă posibilă în fază condensată.

Din cele arătate reiese clar faptul că lantanidele își asumă octacoordinanța cu o frecvență deosebită, comparabilă cu hexacoordinanța octaedrică binecunoscută a elementelor din seria 3*d*.

4.3.5. CERIUL

Valența : 3 și 4

58 Ce

Coordinanțe : 6—12

În stare metalică ceriul se prezintă numai în structurile cubică și hexagonală, compacte. Nici aliajele de ceriu nu conțin acest element în structuri octacoordinate decît excepțional de rar, de pildă în aliajul său cu aluminiul CeAl cu rețea de CsCl [1098], sau cu argintul — forma γ — CeAg [860].

Alte aliaje ale ceriului mai sînt de tip Fe_3Al (p. 292) M_3Ce : M = =Mg, Cd [860, 1412], de tip FeB (p. 169) CeCu [860, 1720], de tip AlB_2 (p. 254) $CeGa_2$ [3197], $CeE_{1.33}Cu_{0.67}$ ($Ce_3E_4Cu_2$) E = Si, Ge [2485] CeECu : E = Si, Ge [2485], de tip $ThSi_2$ (p. 261) în $CeSi_2$ [1732, 3197]. O rețea înrudită cu cea de $CuAl_2$ (p. 157, 158) în care se cunosc straturi antiprismatice de Mg și Si se descrie pentru $CeMg_2Si_2$ [3320].

Octacoordinanța ceriului în complecși a format obiectul unor lucrări mai vechi [2089, 2307] în care se atribuia forma cubică de coordinare prevăzîndu-se pentru chelați 2 stereoizomeri [2089]. Aranjamentul cubic se cunoaște azi că este propriu doar pentru puține rețele, de pildă în hidrura CeH_2 de tip CaF_2 [1364].

Combinațiile ceriului cunosc ceriul octacoordinat la ambele etape de oxidare, III și IV. Întrucît geometria coordinării diferă mult în funcție de etapa de oxidare, compușii de ceriu(III) se tratează separat de cei de ceriu(IV).

4.3.5.1. Octacoordinanța ceriului(III). Structura de fluorină au fluorura complexă $NaCeF_4$ [2556] și oxidul de ceriu(III) Ce_2O_3 forma *C* de temperatură joasă (vezi p. 344, fig. 202) [2557]. Probabil aceeași rețea o are și CeOF [2974, 2975, 3281]. Oxidul Ce_3NbO_7 [666, 3000] are de asemenea rețea de tip CaF_2 ca și unele soluții solide cu oxizii altor metale [2910].

Aranjament *antiprismatic* revine ceriului în acetatul parțial hidratat :

$$Ce(CH_3COO)_3.0,7H_2O \text{ [2594]}$$

Într-un silicat complex, poliedrul de coordinare pentru ceriu este descris ca antiprismatic :

$$(La_{2,1}Ce_{1,7}Ca_{0,2})(Sr_{2,1}Ca_{0,9})Na_2(Na_{0,8}Mn_{0,2})(Zn_{1,5}Mg_{1,3}Fe^{II}_{0,7}Mn_{0,5})(Si_{2,85}Fe^{III}_{0,15})O_{17} \text{ [181]}$$

Probabil că ftalocianina (FcH_2) formează cu ceriul(III) un complex de tip sandwich, întrucît raportul ionului metalic la ligand este 1 : 2 în care caz coordinarea la generatorul de complex trebuie să fie antiprismatic — pătratică $Ce(Fc)_2H$ [2034].

Simetria *dodecaedrică* de coordinare este o formă frecventă pentru ceriu. Compuși cu astfel de coordinare sînt fosfatul, arseniatul, vanadatul(V), tantalatul, apoi molibdatul și wolframatul dublu cu metal alcalin, ca și unele săruri mai complexe :

$CeEO_4$: E = P [1695, 2077, 2689, 2693, 2925], As [2689, 2693], V^V [2689, 2693, 3267], Nb [1636], Ta [1694]

$M^ICe(MoO_4)_2$: M^I = Li, Na [2051], K [1608], Rb [2583]

$M^ICe(WO_4)_2$: M^I = Li [1610], K [1609, 2850], Rb, Cs [2849] Na, K [2785]

Structură de Th_3P_4 o au o mulțime de compuși ai ceriului, de pildă :

Ce_3X_4 : X = S, Se, Te [981]

MCe_2S_4 : M = Mg, Ca, Sr, Ba, Mn [980] Ca, Sr, Ba [981], Sm, Eu, Yb [2998], $EuCe_2Se_4$ [2840], Ce_3Te_4 [982, 2249], $AgCe_5S_8$ [189]

Aceeași structură au calcogenurile în care fiecare al nouălea punct de coordinație dodecaedric e vacant (v. p. 204) :

Ce_2E_3 : E = S [135, 217, 297, 981, 2406, 2811, 3277], Se [267, 981], Te [981, 982, 2228, 2249].

Compozițiile intermediare între Ce_2Te_3 și Ce_3Te_4 au de asemenea aceeași rețea cu golurile dodecaedrice ocupate între 8/9 și 1 [982].

S-au studiat numeroase sisteme în soluții solide, ce au această structură, de pildă: Ce_2S_3—Ln_2S_3 [3088, 3099], Ce_2Se_3—Ln_2Se_3 și Ce_2Te_3—Ln_2Te_3 [2248] ca și Ce_2X_3—UX : X = S, Se, Te [765].

Triarseniura de tetraceriu Ce_4As_3 [2198, 2472] are rețea de tip anti-Th_3P_4 (v. și p. 327).

Un complex dodecaedric izolat este tetrakis-dietilditio-carbamato-ceratul de tetraetilamoniu, $Ce[SSCN(C_2H_5)_2]_4[N(C_2H_5)_4]$ [455, 456, 458].

Iodura de ceriu CeI_3 [126, 2847] este izotip cu $PuBr_3$, avînd o structură în straturi și probabil la fel și $Ce(OH)_2Cl$ [1607].

Aceeași structură în straturi este proprie unor compuși de ceriu de tip PbFCl deci cu aranjament antiprismatic+1 : CeOCl [1950, 2317], CeOBr [1950], CeSF [739, 1237] și CeXY : X = S, Se, Te, Y = P, As, Sb [1403].

Rețeaua *piroclorului* revine unor compuși de ceriu : $Ce_2M_2O_7$: M = Ti [1617, 2551], Zr [923, 2250, 2551], Sn [432, 3219].

Scanned with OKEN Scanner

Astfel de compuşi se întîlnesc adesea şi în natură sub forma unor soluţii solide complexe, de pildă :

$(Ca,Na,Ce,K,Y,Th,U,Fe)_xM_2O_6(F,OH,O)_z$ [2921]

M = Sm,Nb,Ta,Ti,Fe ; x = 2−1, z = 1−0.

Structură înrudită au şi :

$(Ce,Th,Ca...)[(Nb,Ta,Ti)_2O_6]$ [2922]

$(Y,Er,Ce,U,Pb, Ca)[(Ti,Nb,Ta)_2 (O,OH)_6]$ [2922]

$(Y,Ce,Ca,Na,Th,U)[(Nb,Ta,Ti)_2O_6]$ [2922]

$(Ce,La,Y,Th,Mn,Ca)[(Ti,Zr,Nb,Ta)_2O_6]$ [2922]

Lucrări preparative au dus la obţinerea a numeroşi complecşi în care ligandul monodentat se fixează la ceriu în număr de opt moli dacă anionul sării este clorura, percloratul sau azotatul şi ligandul este dimetil-formamida, dimetil-acetamida, dimetil-sulfoxidul, dimetil-selenoxidul, tetrametilen-sulfoxidul, etilen-, sau 1,3-propilen-ureea şi N-metil-γ-butirolactama :

$CeL_8(ClO_4)_3$: L = $[OCHN(CH_3)_2]$[1673], $[CH_3CON(CH_3)_2]$ [2047], $[OS(CH_3)_2]$ [1696], $[OSe(CH_3)_2]$ [2229], $[OS(CH_2)_4]$ [3316], $[OC(NHCH_2)_2CH_2]$ [503], $[OC(CH_2)_3N(CH_3)]$ [2163]

$CeL_8(NO_3)_3$: L = $[OC(NHCH_2)_2]$ [2725], $[OC(NHCH_2)_2CH_2]$ [503]

$Ce[OC(NHCH_2)_2]_8Cl_3$ [2725]

Dacă anionul sării este azotatul sau clorura, cationul reţine numai 4 moli de ligand, 4 puncte coordinative fiind completate de azotat :

$(NO_3)_3CeL_4$: L = $[OP(C_6H_5)_3]$, [721], $[OAs(C_6H_5)_3]$ [722], $[OS(CH_3)_2]$ [2437, 2438]

$Cl_3Ce[OS(CH_3)_2]_4$ [2439]

Acest din urmă compus este dimer prin punţi de clorură, ceea ce asigură octacoordinanţa ceriului : $\{[(H_3C)_2SO]_4Cl_2Ce\text{-}\mu\text{-}Cl\}_2$ [2439].

O structură similară s-a găsit şi pentru dimerul cu tetrahidrofuran şi ciclooctatetraena-*plană* în complex :

$\{trans\text{-}[(CH_2)_4O]_2[C_8H_8]Ce\text{-}\mu Cl\}_2$

Ureea se complexează în proporţie de 6 moli la un ion din clorură anhidră de ceriu(III) : $Ce[OC(NH_2)_2]_6Cl_3$ [676] în care coordinanţa metalului poate fi 9 sau mai puţin, după cîţi atomi de clor nu se coordinează la acesta, sau dimpotrivă să fie mai mare de 9 dacă în realitate nu este monomer. Difenil-formamida se reţine tot în raport de 6 moli : $Ce[OCHN(C_6H_5)_2]_6(ClO_4)_3$ [1673].

Acetatul funcţionînd bidentat, hidratul sării de ceriu $CeAc_3.1{,}5H_2O$ ar putea avea ionul conţinut cu coordinanţa 8 în stare polimeră [1535].

Agenţii chelatici formează de asemenea compuşi octacoordinaţi. Astfel, azotatul de ceriu fixează un mol de 4,4′-di-*n*-butil-2,2′-dipiridil $(ONO_2)_3Ce[4,4'\text{-}R_2dipy]$: R = n-C_4H_9 [1276].

Structură asemănătoare au, probabil, cloracetaţii de ceriu care se izolează cu cîte un mol de 1,10-fenantrolină (dacă sînt monomeri) :

$[Cl_nCH_{3-n}COO]_3Ce[ophen]$: n = 1, 2, 3 [85, 2843, 2844]

S-au obţinut complecşi similari şi cu alţi liganzi neutri :

$[Cl_nCH_{3-n}COO]_3CeL$: n = 1, 2, 3, L = [dmophen], [5-NO_2—ophen] [85], [dphophen] [85, 2844]

$[Cl_2HC—COO]_3Ce[dipy]\cdot H_2O$ şi $[Cl_3C—COO]_3Ce[dipy]\cdot 2H_2O$ [85, 2844].

Tetrakis-(monocloro-acetato)-ceratul(III) s-a izolat ca sare de guanidiniu, $Ce[OOCCH_2Cl]_4[H_2NC(NH_2)_2]$ [85].

1,1,1,5,5,5-Hexafluor-acetilacetona cristalizează cu 3 moli de apă din care 2 moli se coordinează la ceriu, iar în tetrakis-chelaţii corespunzători apa nu este coordinată la ceriu. Se cunosc următorii compuşi de acest fel : $[H_2O]_2Ce[hfacac]_3.H_2O$, $[F_3CCOO]Ce[H_2O]_2[hfacac]_2$ [2480], $Ce[hfacac]_4M.nH_2O$: M = NH_4, Hpy, n = 0, 1 [2840], M = Cs, n = 1 [743].

Alţi complecşi similari preparaţi sînt : $[H_2O]_2Ce[Ttfac]_3$ [1799, 3044]; $Ce[tftmacac]_4Na$ [254]; $LCe[RR'pdn]_3$: R = $—CH_3$, $—CF_3$, R' = = $—C(CH_3)_3$, L = [dipy], [ophen], nH_2O [3044]; $Ce[RR'pdn]_3.nH_2O$: R = R' = ($—C(CH_3)_3$], R = R' = [$—C_6H_5$], R = [2-$O_2N—C_6H_4—$], R' = = [$—C(CH_3)_3$] [3044].

Tropolona formează tetrakis-anioni ale căror săruri de litiu şi sodiu s-au putut prepara : $[M^I]Ce[T]_4$: M^I = Li, Na [2114].

Acizii organici α-hidroxilaţi formează de asemenea tetrakis-anioni : $Ce[HOCH_2COO]_4^{\ominus}$ şi $Ce[HOCH(CH_3)COO]_4^{\ominus}$ [1386].

Produsul de condensare al etilendiaminei cu acetilacetona este tetradentat şi se coordinează la ceriu 2 moli la un ion, formînd un complex octacoordinat, dacă anionul sării este $Cl^{\ominus}$, $NO_3^{\ominus}$, $SCN^{\ominus}$ [855].

Octacoordinanţă posibilă ar putea exista în unele săruri cu apă de cristalizare cum sînt $Ce(IO_3)_3.2H_2O$ [378, 2491] şi $Ce_2(SO_4)_3.8H_2O$ [2029], sau în fluorocarbonatul natural de bariu şi ceriu, $BaCe(CO_3)_2F$ [924], ca şi în complexul $[Ce(CO_3)_4]^{5\ominus}$ [2752].

Dintre substanţele organice, octaeterii macrociclici se pot coordina la un ion de ceriu din sulfocianură sau triiodură (v. şi p. 291, 296) [2292, 2294]. Tartraţii [1878, 2424] şi citraţii [2424] ar putea fi de asemenea octacoordinaţi la ceriu, ca şi tris-oxalatouranatul său pentahidratat [1285]. Acidul picolinic se poate complexa pînă la o proporţie de 4 moli la un ion în care acesta ar putea avea N.C. = 8 [2388].

Complexonii tetradentaţi, coordinaţi la ceriu în raport molar de 2 : 1 sînt cu mare probabilitate octacoordinaţi la metal. S-au determinat constante de stabilitate pentru astfel de complecşi, de pildă pentru bis-nitrilotriacetat : $\{Ce[NTA]_2\}^{3\ominus}$ [47, 2040] şi pentru unii omologi, nitrilodiacetat-β-propionat, nitrilodiacetat-δ-butirat, nitrilodiacetat-ε-valerianat [47]. Anionul dietilentriamino-pentaacetat este octadentat şi probabil asigură octacoordinanţă ceriului în complexul pe care-l formează,

$Ce\{OCCH_2N[CH_2CH_2N(CH_2COO)_2]_2\}^{2\ominus}$ [67]

Acidul hidroxietilendiamino-triacetic formează o sare neutră cu ceriul(III) fiind un dihidrat [1992] în care cationul este octacoordinat.

Scanned with OKEN Scanner

4.3.5.2. Octacoordinanța ceriului(IV). Bioxidul de ceriu CeO_2 este de tip CaF_2. Formează soluții solide în orice proporție cu ThO_2. [2420, 3221]. Întrucît ceriul poate fi în amestec la cele două etape de oxidare există o gamă de compuși de formula

$$(Th,Ce)O_{2-x}$$

Dacă x este mai mic de 0,25, rețeaua are o structură defectă de CaF_2 (goluri anionice), iar dacă x este mai mare (la limită x = 0,5 în Ce_2O_3) rețeaua se schimbă în aceea cubică cu interior centrat [3221]. Rețea de CaF_2 se întîlnește și în uranatul de ceriu „albastrul de ceriu și uraniu" $CeUO_4$ [2566, 3279] în care ceriul și uraniul pot fi formulați în două feluri după gradul de oxidare, $Ce^{III}U^{V}O_4$ și $Ce^{IV}U^{IV}O_4$, ușurința trecerii unei stări de oxidare în alta, fiind probabil cauza culorii albastre.

Ortovanadatul de ceriu se poate formula similar, dar se atribuie celor două forme date cristalografice diferite: $Ce^{III}V^{V}O_4$ — monoclinic și $Ce^{IV}V^{IV}O_4$ — tetragonal [3267].

Aceste rețele probabil că sînt variante ale structurii de scheelită.

Oxidul de ceriu(IV) și lantan, $La_2O_3.2CeO_2$ este de fapt un cerat de lantan cu structură de *piroclor*, în care lantanul are N.C. = 8 și Ce este coordinat octaedric, $La_2Ce_2O_7$ [431].

Antiprisma ca formă poliedrică de coordinare este întîlnită în mulți compuși ai ceriului. Tetrafluorura CeF_4 [496, 2733, 3279], iodatul anhidru $Ce(IO_3)_4$ [730] ca și cel monohidratat $Ce(IO_3)_4.H_2O$ [1416, 1417] conțin ceriul coordinat după o antiprismă mai mult sau mai puțin deformată. Hidratul cristalizat în straturi poate fi privit și ca o structură de $PuBr_3$ [1416, 1417]. Iodatul funcționează bidentat la coordinare, deci formularea se poate face $Ce(O_2IO)_4.H_2O$.

Unele săruri bazice de ceriu, de pildă $CeOSO_4.H_2O$ [140, 1827, 1830], și $Ce_6O_4(OH)_4(SO_4)_6$ [1828, 1830] conțin ionii polimeri și anume $[CeOH_2O]_n^{2n\oplus}$ [1082, 1827] ca lanțuri nedefinite antiprismatice [140] și $[Ce_6O_4(OH)_4]^{12\oplus}$ [1082, 1828] ca hexamer, de tip cușcă, asemănător ionului $[Mo_6Cl_8]^{4\oplus}$ [1082]. În toți acești compuși aranjamentul în jurul metalului este cel antiprismatic pătratic.

Lanțuri polimere antiprismatice formează $Ce(O_2CCH_3)_4$ [1206] fiind izomorf cu sarea analoagă de toriu.

Chelați antiprismatici se obțin cu unele β-dicetone, de pildă acetilacetonatul $Ce[acac]_4$: [949, 1174, 1495, 1944, 2347, 3002].

Alți chelați au simetrie *dodecaedrică* de coordinare ca de exemplu cel al dibenzoilmetanului $Ce[dbm]_4$ [2734, 3239, 3240], deși poliedrul de coordinare poate fi privit și ca o antiprismă deformată [2734].

Tetrakis-chelați neutri se cunosc și de la alte β-dicetone, de pildă $Ce[tfacac]_4$ [2347], $Ce[tmacac]_4$ și $Ce[tftmacac]_4$ [3044], $Ce[hmacac]_4$ [2715].

Hexafluoroceratul(IV) de amoniu $(NH_4)_2CeF_6$ este alcătuit din lanțuri polimere de anioni în care ceriul este coordinat dodecaedric:

$$- \ldots F_2(CeF_4)F_2(CeF_4)F_2(CeF_4) \ldots \quad [376, 2580]$$

Heptafluoro-ceratul(IV) de triamoniu monohidratat are, în schimb, o altă structură, $(NH_4)_3CeF_7.H_2O$ [2581], și anume constă din unități

anionice dimere dodecaedrice de $[Ce_2F_{14}]^{6\ominus}$ în care muchia comună este probabil o muchie *m*.

Unii β-dicetonați ca trifluoro-acetilacetonatul și chelații micști $[acac]_xCe[tfacac]_{4-x}$: x = 1, 2, 3, 4 [2345, 2346], sînt studiați fizico-chimic implicînd aspecte cinetice ale schimbului de liganzi, sau aspecte stereochimice ale imposibilității evidențierii unor stereoizomeri prin rezonanță magnetică nucleară. Nu dispunem azi de date privitoare la geometria de coordinare în complecșii de acest fel.

Se cunoaște tetrakis-tropolonatul de ceriu(IV) $Ce[T]_4$ [2114], asemănător cu cel de toriu(IV). Lucrări preparative au condus la obținerea unor complecși de ceriu cu anionii carbonat, oxalat, sulfat și complecși micști, care conțin și anionul fluorură. Dintre aceștia, cu mare probabilitate, au ceriul octacoordinat următorii :

$[Ce(CO_3)_4]^{4\ominus}$ [1144]; $[Ce(C_2O_4)_4]^{4\ominus}$ [2233]; $[Ce(SO_4)_4]^{4\ominus}$ [1145]

Anionul carbonat se poate coordina și în raport de 5 la 1, ca în sarea $Na_6[Ce(CO_3)_5]12H_2O$ [3091]. De asemenea cu carbonat se pot obține complecși de peroxo-cerați(IV), de pildă $K_4CeO_2(CO_3)_3.6H_2O$, $[H_2N{=}C(NH_2)_2]_3KCeO_2(CO_3)_3.4H_2O$ și $[H_2N{=}C(NH_2)_2]_4CeO_2(CO_3)_3\,nH_2O$: n = 0 și 1 [2382].

S-au obținut săruri de ceriu cu amine coordinate :

$[O_2SO_2]_2Ce[NH_2{-}R]_4$: R = H, CH_3-, C_2H_5-, $CH_3(CH_2)_2-$, $CH_3(CH_2)_3-$ [2148]

dacă sulfatul este bidentat, așa cum s-a formulat, ceriul este octacoordinat. Pare mai sigură octacoordinanța ceriului în complecșii :

$\{Ce[py]_8\}_3[Cr(NCS)_6]_4$ și $\{Ce[OCHN(CH_3)_2]_8\}_3[Cr(NCS)_6]_4$ [1995]

Ftalatul de ceriu(IV) are probabil același număr de coordinație pentru metal [355] ca și N,N′-etilen-bis-[salicilidenaminato]-complexul de ceriu(IV) [853, 3264]. Hidratul acestui ligand din urmă s-ar putea să aibă apă coordinată la ceriu ridicîndu-i acestuia N.C. la 9, ceea ce este destul de probabil ținînd seama de marele număr de compuși ai ceriului cu coordinanțe mai mari de 8.

Ceriul(IV) cunoaște un complex sandwich cu anionul ciclooctatetraenei $C_8H_8^{2\ominus}$, : $Ce(C_8H_8)_2$ [2465] care este analog cu cei de toriu și de uraniu(IV).

Structura compușilor de ceriu, în general, se înscrie în aceea a vecinilor săi La și Pr, cum este de prevăzut. Sînt însă o mulțime de compuși — în special ai ceriuluiIV — în care ceriul se abate de la ordinea seriei, asemănîndu-se în schimb foarte mult cu omologul său de serie, toriul. Asemănarea dintre ceriu și toriu îi face să se găsească adesea împreună în natură și separarea lor este destul de dificilă.

Scanned with OKEN Scanner

4.3.6. PRASEODIMUL

Valenţe : 3 (4)

59 Pr

Coordinanţe : (3!) 6—12

Aranjamentul compact ce revine praseodimului metalic (întîlnit şi la lantan şi neodim) este aşa-zisa structură compactă dublu hexagonală. Dacă notăm secvenţa structurilor compacte în aranjamentul cubic cu $(ABC)_n$ ... şi în hexagonal cu $(AB)_n$ ..., atunci secvenţa în aranjamentul compact dublu hexagonal este $(ABAC)_n$ ... Puţine aliaje au compoziţie şi structură de *CsCl*, ca de pildă PrM : M = Mg [1706], Ag, Au [564], Ag [860], In[2092], iar de tip Fe_3Al (p.292) sînt Mg_3Pr şi Cd_3Pr [860, 1354]. Se cunosc şi aliaje cu altă structură decît cea cubică, de pildă de tip AlB_2 (p. 254): $PrGa_2$ [3197], $PrE_{1,33}Cu_{0,67}(Pr_3E_4Cu_2)$: E = Si, Ge, PrSiCu şi PrGeCu [2485] sau de tip $ThSi_2$ (p. 261): PrE_2 E = Si [1732, 3197], Ge [1732].

Dintre compuşii praseodimului cu coordinanţă cubică de tip CaF_2 se prezintă PrH_2 [1364] şi PrOF într-o formă romboedrică [1404, 2974, 2979, 3281].

Aceeaşi reţea au şi unii oxizi de compoziţie mai complicată :

$M^{II}Pr_4Mo_3O_{16}$: M^{II} = Ca, Sr, Cd, Pb [932]

$M^{II}Pr_4Mo_2WO_{16}$: M^{II} = Sr, Cd, Pb [932]

unii fiind cu goluri anionice, Pr_3NbO_7 [666, 3000].

Printre structurile defecte de tip CaF_2 cu goluri anionice se numără unele fluoruri complexe cu fluorură de sodiu [2556], oxidul [2557] ca şi amestecurile de oxid de praseodim cu cei de La, Nd, Sm şi Y [1284]. Este interesantă structura oxidului Pr_6O_{11} în care metalul se întîlneşte atît octa- cît şi heptacoordinat, după formula de coordinare $Pr_2^{[8]}Pr_4^{[7]}O_{11}^{[4]}$ [2354].

Coordinanţe variabile revin praseodimului şi în alţi compuşi, de pildă 8 şi 9 în $Pr_2W_2O_9$ [375] sau 7, 8, 9 (deosebite cristalografic) în $Pr_2Si_2O_7$ [939].

Hidroxidul de praseodim cristalizat $Pr(OH)_3$ are o structură defectă de fluorină în care 25% din anioni lipsesc, deci coordinarea metalului este de simetrie cubică la N.C. = 7 [2615].

Simetrie *antiprismatică* de coordinare are praseodimul în tetrafluorura sa, PrF_4 [2837], iar coordinanţa înrudită de tip PbFCl s-a găsit pentru PrOCl [1950, 3279], PrSF [739], PrXY : X = S, Se, Te; Y = P, As, Sb [1403].

Mult mai frecvent s-a găsit *dodecaedrul* pentru octacoordinanţa praseodimului. Tipuri de reţele conţin acest element cu simetrie dodecaedrică. Dintre ele se pot cita reţeaua de tip *zircon* pentru $PrEO_4$: E = V [2690, 2693], Cr [2690], reţeaua de tip *scheelit* distorsionată, huttonit sau fergusonit, pentru :

$PrEO_4$: E = P [1695, 2027, 2690, 2693], As [2690], Nb [1120, 1636, 1958], Ta [1694] Cr [2690]

$MPr(MoO_4)_2$: M = Li [2051], Na [2051, 2053], K [1608], Rb [2051, 2052, 2583], Cs [1616, 3084]

$MPr(WO_4)_2$: M = Li [1610], Na [2053], K [1609, 2850], Rb, Cs [2849]

S-au preparat şi unele soluţii solide în care praseodimul s-a inclus ca impuritate, de pildă în scheelită [248], în scopul de a se utiliza ca laser.

Reţeaua de tip Th_3P_4 revine compuşilor :

Pr_3E_4 : E = S [981], Se [981, 1478], Te [981, 982, 2249]

$AgPr_5S_8$ [189]

MPr_2S_4 : M = Mg, Mn [980], Ca, Sr, Ba [980, 982], Eu, Sm, Yb [2998]

$Eu^{II}Pr_2Se_4$ [2840]

Golurile dodecaedrice ale cationilor ocupate în proporţie de 8 : 9 în reţeaua de tip Th_3P_4 se întîlnesc în :

Pr_2E_3 : E = S [217, 296, 981, 2406], Se [267, 981], Te [981, 982, 2228, 2249]

ca şi în compuşii de compoziţie intermediară $Pr_{3-x}Se_4$: $0 \leqslant x \leqslant 0{,}33$ [1478] şi $Pr_{3-x}Te_4$: $0 \leqslant x \leqslant 0{,}33$ [982].

S-au cercetat numeroase soluţii solide cu reţeaua de tip Th_3P_4, de pildă $Pr_2S_3 - Ln_2S_3$: Ln = Ln, Y [3088], Nd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu şi Y [3099]; $CaX - Pr_2X_3$: X = Se, Te [2248], $UX - Pr_2X_3$: X = S, Se, Te [765].

O reţea cu structură de *anti-*Th_3P_4 s-a găsit pentru Pr_4As_3 [2198, 2472].

Se cunosc *granaţi* ce conţin praseodim, de pildă :

$Pr_3^{[8]}Ga_2^{[6]}Ge_3^{[4]}O_{12}^{[4]}$	[477]
$Pr_3W_2Li_3O_{12}$ şi $Pr_3Te_2Li_3O_{12}$	[1538]
$Pr_3Fe_{5-x}Sc_x\ O_{12}$	[1654]
$Pr_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$	[478]
$Na_2PrMg_2V_3O_{12}$	[2507]

În granatul de itriu şi aluminiu s-au făcut calcule de cîmp cristalin pentru ionul de praseodim [1639].

Reţeaua gipsului probabil o are $PrPO_4.2H_2O$ [2133], iar a ipsosului, sarea dublă $NaPr(SO_4)_2.H_2O$ [2133].

Chelaţii dodecaedrici asemănători cu cei de itriu, în care muchiile *g* ale dodecaedrului sînt conţinute în inelul chelatic, s-au putut obţine şi caracteriza. Astfel, sarea de amoniu a tetrakis-[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienil)--1,3-butandionato-]-praseodimatului monohidratat

$NH_4Pr[Ttfac]_4 \cdot H_2O$ [555, 1703]

Simetria dodecaedrică de chelatizare după muchiile *g* ale poliedrului o are şi compusul :

$Pr[SSC-N(CH_2-CH_3)_2]_4[N(CH_2CH_3)_4]$ [455, 456, 458]

De simetrie aproximativ dodecaedrică D_{2d}, se descrie a fi praseodimul octacoordinat cu 4-metil-piridin-1-oxid în percloratul acestuia, $Pr[4\text{-}CH_3C_5H_4NO]_8(ClO_4)_3$ [1269].

Octacoordinanţa din $PuBr_3$ s-a găsit pentru triiodura de praseodim PrI_3 [124, 2847] şi pentru dihidroxiclorura $Pr(OH)_2Cl$ [293, 1613].

Scanned with OKEN Scanner

Rețeaua piroclorului o au $Pr_2Ti_2O_7$ [2354, 2551]; $Pr_2Zr_2O_7$ [2250, 2354, 2551]; $Pr_2Hf_2O_7$ [2354]; $Pr_2Sn_2O_7$ [432, 3219]; $Pr_2Pb_2^{IV}O_7$ [2810]; $Pr_2Pt_2O_7$ [1353] ca și un oxid mixt $3Pr_2O_3.Sb_2O_5$ (Pr_2PrSbO_7) [2151].

Complecșii sintetizați și caracterizați indirect în privința coordinației cationului metalic sînt foarte numeroși. Numărul de coordinație 8 se poate atribui cu siguranță în acei compuși în care anionul nu are tendința de a se complexa la un lantanid, cum sînt percloratul și iodura :

PrL_8X_3 : X = ClO_4, L = $OS(CH_3)_2$ [1674, 1696]; $OSe(CH_3)_2$ [2229]; $OCHN(CH_3)_2$ [1670, 1673]; $OCCH_3N(CH_3)_2$ [2047]; $OC(CH_2)_3NR$ unde R = H, CH_3 [2011] și R = CH_3 [2163]; $OS(CH_2)_4$ [3316]; $OC(NHCH_2)_2CH_2$ [503];

X = I, L = $OCHN(CH_3)_2$ [2041]

Anionii azotat și clorură coordinîndu-se și ei la cation, în aceste săruri de praseodim, se reține mai puține molecule de ligand. Astfel sînt : PrL_4X_3 : X = NO_3, L = $OS(CH_3)_2$ [2437, 2438], $OCHN(CH_3)_2$ [1671]; X = Cl, L = $OS(CH_3)_2$ [2439]. Dimerizarea în această clorură asigură octacoordinanță pentru praseodim (v. și p. 351). Ureea coordinîndu-se în proporție mai mare, complexul cationului nu mai necesită clorură de punte :

$Pr[OC(NH_2)_2]_6Cl_3$ [676].

Octacoordinanță probabilă revine praseodimului, fără implicarea anionului, în complecșii :

$\{Pr[OC(NHCH_2)_2]_8\}Cl_3$ [2725], $\{Pr[OC(NHCH_2)_2CH_2]_8\}(NO_3)_3$ [503],

$(H_2O)_2Pr[ON(C_2H_5)_3]_6[Cr(NCS)_6]$ [2278].

$(H_2O)_{8-n}Pr[4\text{-}CH_3C_5H_4NO]_n(ClO_4)_3 \cdot xH_2O$: x = 1 sau 2, n = 6, 7 sau 8 [1269].

Fosfinoxizii și arsinoxizii se coordinează la azotatul de lantanid în care doi anioni se leagă chelatic,

$(NO_3)_2Pr[OP(C_6H_5)_3]_4NO_3$ [721].

În acești compuși se pot forma și complecși în care metalul are N.C. = 9 și chiar 10, dacă și al treilea anion este legat mono sau bidentat. Trifenil-arsin-oxidul se comportă similar :

$Pr(NO_3)_3[OAs(C_6H_5)_3]_2(C_2H_5OH)$, $Pr(NO_3)_3[OAs(C_6H_5)_3]_3$ și

$Pr(NO_3)_3[OAs(C_6H_5)_3]_4$ [722].

Inele chelatice cu patru atomi, pe lîngă azotat, formează carbonatul, cloracetatul și diizobutil-ditio-carbamatul în complecșii următori :

$Pr(CO_3)_4^{5\ominus}$ [2751, 2752], $[F_2Pr(CO_3)_3]^{5\ominus}$ [1013],

$Pr(CO_3)_4K_5 \cdot 3H_2O$ [1024], $Pr[OOCCH_2Cl]_4[H_2NC(NH_2)_2]$ [85],

$Pr\{SSCN[CH_2-CH(CH_3)_2]_2\}_4[N(C_2H_5)_4]$ [2770].

Trei inele chelatice cu 4 atomi împreună cu unul pentaatomic se realizează în complecșii :

$(NO_3)_3Pr$[dipy] [1276]

$[CH_{3-x}Cl_xCOO]_3Pr[L]$: x = 1, 2, 3; L = [ophen] [85, 2843, 2844], [dmophen] [85], [dphophen] [85, 2844], [5-NO_2—ophen] [85]

Probabil că inele chelatice de acest fel se închid şi la formarea triacetatului hidratat $[Pr(OOCCH_3)_3].1,5H_2O$ [1535] dar nu se exclude posibilitatea unei structuri polimere, cu acetatul legat prin punţi.

Tetrakis-chelaţi cu inele pentaatomice sînt cunoscuţi în următorii compuşi ai praseodimului :

$Pr[en]_4X_3 : X = Cl, Br, NO_3, ClO_4$ [1001]

$Pr[ophen]_4(ClO_4)_3$ [1672], $[Pr(C_2O_4)_4]^{4\ominus}$ [2233]

$Pr[T]_4Na$ [2114]

Oxalatul de praseodim reţine atît apă cît şi hidrazină la cristalizare, în proporţii variabile : $Pr_2(C_2O_4)_3nN_2H_4 \cdot xH_2O : 2,5<n<4$ şi $6<x<10$ [305] hidrazina funcţionînd ca ligand de punte.

Chelaţi β-dicetonici, cu inele formate din cîte 6 atomi, formează acetilacetona, benzoil-trifluoracetona şi hexafluoroacetona, în compuşii : [ophen]Pr[acac]$_3$ [1641], $(H_2O)_2Pr[acac]_3 \cdot H_2O$ [2662] Pr[btfac]$_4$[pip] [3271], Pr[hfacac]$_4$M : $M = HN(C_2H_5)_3$ [1975], $Cs \cdot H_2O$ [745], $[NH_4]\ nH_2O$: n = 0 şi 1 ; $[Hpy] \cdot nH_2O$, n = 0 şi 1 [2480], $(H_2O)_2[F_3CCOO]Pr[hfacac]_2$, $(H_2O)_2Pr[hfacac]_3nH_2O$, n=0 şi 1 [2480].

Chelaţi de praseodim preparaţi cu alte β-dicetone mai sînt, cu tenoiltrifluoracetona, $(H_2O)_2Pr[Ttfac]_3$ [1799], cu trifluoracetil-pivaloilmetan, Pr[tftmacac]$_4$Na [254], cu dipivaloilmetan, [dipy]Pr[hmacac]$_3$ şi [ophen]Pr[hmacac]$_3$ [2715], cu acetilacetanilidă, $[H_2O)_2Pr[RR'pdn]$: $R = CH_3$, $R' = NHC_6H_5$ [486].

S-au preparat chelaţi cu acetil-acetat de metil şi etil din izopropilaţi şi *terţ*-butilaţi de praseodim, care pot fi octacoordinaţi [2033].

Chelaţii β-dicetonici reacţionează cu etilen-diamină şi dau complecşi ai etilendiamino-tris-acetilacetonei de pildă [854, 855] care complexează formînd probabil chelaţi octacoordinaţi ai praseodimului. Benzoil-acetona şi dibenzoil-metanul reacţionează asemănător cu etilen-diamina ca şi salicil-aldehida, bazele Schiff formate dînd chelaţi de praseodim [854].

Bis-nitrolotriacetatul de praseodim a cărui constantă de stabilitate se cunoaşte [131, 2040] este foarte probabil octacoordinat, dacă în soluţie nu se găsesc molecule de solvent coordinate suplimentar. Dihidratul sării de praseodim a acidului hidroxietilendiamino-triacetic (H_3L) are probabil o constituţie similară, anionul funcţionînd hexadentat, $(H_2O)_2PrL$ [1992].

Inele heptaatomice se închid probabil, dacă cationul este monomer, în tetrakis-chelatul praseodimului, cu 2,2′-dipiridil-1,1′-dioxid, ca perclorat $Pr[1,1'-(O)_2dipy]_4(ClO_4)_3$ [1972].

Tiocianatul complex cristalizat cu etanol are atomul de praseodim octacoordinat, judecînd după compoziţia complexului :

$K[Pr(NCS)_4(C_2H_5OH)_4]$ [1149].

Sulfatul de praseodim octahidratat ar putea avea octacoordinanţă pentru praseodim dacă moleculele de apă ar fi coordinate la cîte doi cationi metalici iar sulfatul să fie coordinat la atomii de hidrogen ai moleculelor de apă :

$Pr_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ [2029]

Scanned with OKEN Scanner

Sărurile acizilor organici ale praseodimului pot fi cu metalul octacoordinat și anume în tetrakis-picolinat [2388], tris-fenoxiacetatul hidratat [2401] sau mezo și (d,l) -tartrat [1878].

În doi compuși ai praseodimului se remarcă ceva *neobișnuit, valența patru* în tetraazotat $Pr[NO_3]_4$ [2838] și *coordinanța 3* : în tris[bis(trimetilsilil)amido]praseodim $Pr\{N[Si(CH_3)_3]_2\}_3$ [387].

Numărul de coordinație 8 pentru praseodim este cel obișnuit fără a fi singurul. Se cunosc compuși în care acest număr este, fie depășit, fie neatins, dar numărul lor este mai mic. În unii din compușii săi arată o înrudire mai apropiată cu lantanul decît cu ceriul, vecinul său.

4.3.7. NEODIMUL

Valență : 3.

60 Nd

Coordinanțe : (3!) 6—12

Acest metal prezintă în stare elementară structura compactă „dublu hexagonală", asemănătoare praseodimului și lantanului (v. p. 355), însă în unele aliaje ale sale își asumă o coordinație cubică. Următoarele faze intermetalice binare în raport atomic 1 : 1 s-au găsit a fi cu structură de CsCl :

MNd : M = Ag, Au [564], Ag [860], Mg [1706], Zn [565, 1706], Tl [1706]

Aliaje cu rețea de alte tipuri sînt :

— tip NaTl, respectiv Fe_3Al (p. 292); Mg_3Nd și Cd_3Nd [860, 1412];

— tip AlB_2 (p. 254) $NdGa_2$ [3197]; $NdSi_{1.33}Cu_{0.67}$ ($Nd_3Si_4Cu_2$), NdSiCu, $NdGe_{1.33}Cu_{0.67}$ ($Nd_3Ge_4Cu_2$), NdGeCu [2485];

— tip $ThSi_2$ (p. 261) $NdSi_2$ [1732, 3197].

În compușii săi neodimul prezintă simetrie *cubică* de coordinare în rețele de tip CaF_2 pentru hidrură, unele fluoruri complexe, ca și pentru uranat(V) și oxofluorură: NdH_2 [1364], $NaNdF_4$ [2556], $NdUO_4$ [2562], NdOF [1404, 2974, 2979, 3281] iar cu structuri defecte (v. și p. 344) cu goluri anionice sînt oxidul Nd_2O_3 [2557] și amestecul de oxizi de neodim și praseodim [1284].

Aceeași rețea o au și unii oxizi de compoziție mai complexă : Nd_3NbO_7 [662, 3000]; $M^{II}NdMo_3O_{16}$ și $M^{II}NdMo_2WO_{16}$: M^{II} = Ca, Sr, Cd, Pb [932].

Includerea în rețeaua fluorurilor de calciu, stronțiu și bariu de mici cantități de neodim, duce la apariția proprietăților laser [248].

Geometria *antiprismatică* se atribuie dihidratului tris-acetil-acetonatului de neodim, $(H_2O)_2Nd[acac]_3$ [118], dar poliedrul poate fi privit și ca prismă trigonală+2 sau dodecaedru, *toate* deformate [118]. Ftalocianina [H_2Fc] se leagă de neodim în proporție de 2 moli, probabil într-o structură de tip sandwich, $Nd(Fc_2H)$ [2034], în care 8N s-ar situa antiprismatic în jurul metalului.

Simetria *antiprismatică+1* revine neodimului în unele oxohalogenuri, tiofosfuri și altele asemănătoare, ca și nitrilo-triacetatului trihidra-

Scanned with OKEN Scanner

tat, NdOX : X = Cl, Br [1950], NdSF [739], NdXY : X = S, Se, Te, Y = P, As, Sb [1403]; $Nd(OOC-CH_2)_3N \cdot 3H_2O$ [266].

Structura compușilor NdOX este lamelară de tip PbFCl. Aceeași coordinare revine metalului în tritelurură, $NdTe_3$ [2171].

O altă structură în straturi, de tip $PuBr_3$, au bromura $NdBr_3$ [3274], iodura NdI_3 [124, 126, 2847] și, probabil, dihidroxiclorura $Nd(OH)_2Cl$ [1607].

Octacoordinanța *dodecaedrică* ce se găsește pentru $[Nd(H_2O)_6Cl_2]Cl$ [1903] este forma cea mai frecventă ce-i revine neodimului în rețele. Astfel, structură de *zircon* o au, vanadatul(V) $NdVO_4$ [2027, 2691, 2693, 3136] și cromatul(V), $NdCrO_4$ [752, 2691, 3136].

Structura de *scheelit* distorsionat, de *huttonit*, s-a constatat pentru fosfat, arseniat, niobat, tantalat : [Y,Nd]PO_4 și [Eu,Nd]PO_4 [2956], $NdEO_4$: E = P [1695, 2077, 2693], As [2693, 3136], Nb [1120, 1636, 1958], Ta [2505], W [1120].

Aceeași rețea este proprie molibdatului și wolframatului dublu de metal alcalin și neodim :

$MNd(MoO_4)_2$: M = Li [2051, 2851], Na [2051, 2053], K [1608, 2851], Rb [2052, 2053, 2583], Cs [3084]

$MNd(WO_4)_2$: M = Li [1610, 2851], Na [2053], K [1609, 2850, 2851], Rb, Cs [2849].

Se cunosc săruri cu rețele similare dar cu goluri dodecaedrice : $Nd_2(EO_4)_3$: E = Mo [159, 1472, 2150, 3137], W [2150, 3137].

S-au preparat aceste săruri incluzînd urme de prometiu [3137] și s-au obținut soluții solide cu molibdat de neodim și de gadoliniu [159]. De asemenea, s-au „*dopat*" cu neodim, wolframatul de calciu și molibdații de calciu, stronțiu și plumb [248].

O rețea defectă de tipul ipsosului revine probabil sulfatului dublu de sodiu și neodim monohidratat $NaNd(SO_4)_2H_2O$ [2133], iar ortofosfatului dihidratat $NdPO_4 \cdot 2H_2O$ [2133] aceea a gipsului (p. 233 și 311).

Coordinarea dodecaedrică din rețeaua fosfurii de toriu o cunoaște neodimul în următorii compuși :

Nd_3X_4 : X = S, Se, Te [981], Te [982, 2249]

MNd_2S_4 : M = Mg, Mn [980], Ca [980, 981], Sr, Ba [980, 981, 2263], Pb [2601], Sm Eu, Yb [2998]

MNd_2Se_4 : M = Sr, Ba [981], Eu [2480], $AgNd_5S_8$ [189]

Aceeași structură, cu goluri dodecaedrice, o au :

Nd_2E_3 : E = S [217, 297, 981, 2406], Se [267, 981], Te [981, 982, 2228]

precum și soluțiile solide de $Nd_2X_3-Nd_3X_4$. Cîteva asemenea sisteme sînt :

LnNdS_3 : Ln = Ln și Y [3088, 3099]

CaTe — Nd_2Te_3 [2248]; UX — Nd_2X_3 : X = S, Se, Te [765]

Se cunosc *granați* cu neodim [477, 1639], de pildă :

$Nd_3Lu_2Ga_3O_{12}$ [2933]

$Nd_3Ga_2(GaO_4)_3$ [405, 477]

Scanned with OKEN Scanner

$Na_2NdMg_2V_3O_{12}$ [2507] ca și cel de praseodim: $Na_2PrMg_2V_3O_{12}$ [2507].

S-au studiat și numeroase soluții solide cu această structură, de pildă:

$Nd_3Sc_xFe_{5-x}O_{12}$: $x = 2$ și $0{,}9 \leqslant x \leqslant 1{,}5$ [1818], $0{,}8 \leqslant x \leqslant 1{,}5$ [1817]

$Nd_3Ga_xAl_{5-x}O_{12}$ [185, 478]

$Y_{3-x}Nd_xAl_5O_{12}$ [183, 185] $0 \leqslant x \leqslant 1{,}8$ [518] $x = 0{,}25$ [103] $x = 0{,}05$ [104]

$Y_{3-x}Nd_xGa_5O_{12}$ [185, 886]

$Sm_{3-x}Nd_xGa_5O_{12}$ [405]

$(Y_{3-x}Nd_x)(Cr_xAl_{5-x})O_{12}$ [146]

$[Nd_{3-x}Ln_x][Ln_x\ Ga_{2-x}]Ga_3O_{12}$: Ln = Dy—Lu [2933].

Structura *piroclorului* o îmbracă titanatul, zirconatul, stanatul și platinatul(IV) de neodim:

$Nd_2E_2O_7$: E = Ti [2551], Zr [923, 2250, 2427, 2551], Sn [432, 3219], Pb [2810], Pt [1353]

Nd_2TiSnO_7 [432], Nd_2NdTaO_7 [2505], Nd_2NdSbO_7 [2151].

Platinatul se obține numai la presiuni de 20—60 kilobari și 800—1600°C.

Octacoordinanță pentru neodim s-a mai semnalat în compuși ca: Nd_2WO_6 [2374], $Nd_2Si_2O_7$ [2825], $NdFe_3B_4O_{12}$ [1511].

Compoziția tiocianatului complex de potasiu cu 4 moli alcool sugerează octacoordinanța pentru neodim: $[(SCN)_4Nd(OH\cdot C_2H_5)_4]K$ [1149].

Printre combinațiile complexe ale neodimului în care s-a stabilit octacoordinanța se numără acvocomplecșii, sărurile cristalizate din apă. Astfel triclorura hexahidratată se formulează: $[Cl_2Nd(OH_2)_6]Cl$ [1447, 1794, 1903]. Interpretarea formei de coordinare ca o antiprismă distorsionată nu pare convingătoare. Mai degrabă simetria de coordinare ar trebui privită mai aproape de bipiramida hexagonală încreștită.

Din studiul spectrelor soluțiilor se poate deduce că peste o anumită concentrație apar speciile complexe de tipul de mai sus [1533]. Se pare că și în sulfatul octahidratat neodimul este octacoordinat: $Nd_2(SO_4)_3\cdot 8H_2O$ [1903, 2029].

Complexul cu uree al clorurii de neodim: $Nd[(O{=}C(NH_2)_2]_6Cl_3$ [676] ar putea avea aceeași construcție ca și acvocomplexul acestuia, $\{Cl_2Nd[O{=}C(NH_2)_2]_6\}Cl$, căci la complexare cu dimetil-sulfoxid, reținut numai în proporție de 4 moli, s-a stabilit că octacoordinanța este asigurată, prin dimerizare, atomii de clor fiind cei de punte[2439], (v. p. 351).

Asemănarea structurală între clorura complexată cu apă și cu uree este probabilă și pentru faptul că atît în apă cît și în uree atomii de hidrogen pot reține halogenul prin legături de hidrogen, pe cînd în complexul cu dimetil-sulfoxid atomii de H nu sînt disponibili pentru legături de acest tip. Din această cauză cel de-al treilea atom de clor stabilește puntea dintre atomii de Nd micșorînd numărul molilor de dimetil-sulfoxid la 4.

Scanned with OKEN Scanner

Un fenomen asemănător se recunoaşte şi la complecşii dimetil-sulfoxidului cu percloratul şi cu azotatul de neodim. Deşi metalul este octa-coordinat în ambele săruri, numărul molilor de dimetil-sulfoxid din complex diferă. În perclorat 8 moli se fixează în jurul cationului: $Nd[OS(CH_3)_2]_8(ClO_4)_3$ [1674, 1696] deoarece anionul nu se coordinează la neodim pe cînd azotatul reţine numai 4 moli de ligand, întrucît patru din poziţiile de coordinaţie le ocupă înşişi doi din anioni $(NO_3)_2Nd[OS(CH_3)_2]_4NO_3$ [2437, 2438]. (Nu este însă exclusă posibilitatea coordinării şi al celui de-al treilea anion, în care caz coordinanţa ar fi 10 dacă toţi s-ar fixa cu cîte doi atomi de oxigen).

Percloratul de neodim coordinează şi cu alţi liganzi tot în raportul molar de 1 : 8 cum sînt tetrametilen-sulfoxidul, dimetil-selenoxidul, metil-piridin-1-oxidul şi N,N'-1,3-propilen-ureea.

$[NdL_8](ClO_4)_3$: L = $OS(CH_2)_4$ [3316], $OSe(CH_3)_2$ [2229], $4\text{-}CH_3C_5H_4NO$ [1269], $OC(NHCH_2)_2CH_2$ [503].

Asemenea diferenţe în stoechiometria de coordinare se cunosc şi pentru alţi liganzi. De pildă percloratul şi iodura fixează 8 moli de dimetil-formamidă sau dimetilacetamidă, pe cînd azotatul numai 4:

$\{Nd[OCHN(CH_3)_2]_8\}X_3$: X = ClO_4 [1670, 1673], I [2041];

$Nd[O{=}C(CH_3)N(CH_3)_2]_8(ClO_4)_3$ [2047]; $(NO_3)_2Nd[O{=}CHN(CH_3)_2]_4NO_3$ [1671].

Datele despre conductibilitate în formamidă a acestui din urmă compus permit această formulare întrucît electrolitul este 1 : 1. Trifenil-fosfinoxidul se reţine, la fel ca şi trifenil-arsinoxidul, în proporţie de 4 moli la azotat: $(NO_3)_2Nd[OE(C_6H_5)_3]_4NO_3$: E = P [721], As [722].

Aceşti liganzi se coordinează cu şi mai puţini moli, 2 sau 3, în care foarte probabil şi cel de-al treilea anion se coordinează la metal. Tri-*n*-butil-fosfatul se coordinează în proporţie de 3 moli: $(NO_3)_3Nd.\{OP[O(CH_2)_3CH_3]_3\}_3$ [1534], şi din date spectrale se atribuie metalului N.C. = 8 în care caz doi anioni sînt bidentaţi şi unul monodentat.

γ-Butiro-lactama face excepţie întrucît este fixată de metal în proporţie de 8 moli atît în perclorat cît şi în azotat:

$Nd[\overline{OC(CH_2)_3NH}]_8X_3$: X = ClO_4 [2011], NO_3 [2010, 2025].

Este probabil că anionul $NO_3^{\ominus}$ în reţea este implicat în legături de hidrogen la atomul amidic şi astfel nu ocupă puncte de coordinaţie ale neodimului. Ar fi de aşteptat ca N-metil-butiro-lactama să se reţină în azotat într-o proporţie mai mică, aceasta neavînd hidrogen disponibil să lege anionul. Acest ligand se cunoaşte complexat numai la perclorat în care se găseşte coordinat în raport de 8 moli, $Nd[\overline{OC(CH_2)_3NCH_3}]_8(ClO_4)_3$ [2011, 2163].

Implicarea anionilor în legăturile de hidrogen ar explica şi stoechiometria compuşilor următori: $Nd[OC(NHCH_2)_2]_8Cl_3$ [2725], $Nd[OC(NHCH_2)_2CH_2]_8(NO_3)_3$ [503].

Scanned with OKEN Scanner

Este posibil ca neodimul să fie octacoordinat în dihidratul hexa-(tiocianato)-cromatului(III) de hexakis(trietilamin-N-oxid)neodim: $(H_2O)_2Nd[ON(C_2H_5)_3]_6[Cr(NCS)_6]$ [2278] și la fel în compușii:

$(H_2O)_{8-n}Nd[4\text{-}CH_3C_5H_4NO]_n(ClO_4)_3 \cdot xH_2O$: x = 1, 2; n = 6, 7 și 8 [1269].

Dacă x = 0 și n = 8 complexul cationic are simetria aproximativă D_{2d} [1269].

Săruri de neodim dizolvate în $OPCl_3$ și în $OSeCl_2$ se pare că au metalul octacoordinat cu solvent formînd sisteme în care se urmăresc proprietăți *laser* [414].

În complecșii în care anionul azotat funcționează bidentat, acesta închide cicluri tetraatomice cu metalul. Carbonatul complexează la fel și în tetrakis-carbonați metalul este octacoordinat: $Nd[CO_3]_4^{5\ominus}$ [2751, 2752], $Nd[CO_3]_4K_5 \cdot 3H_2O$ [1024].

În soluție, alături de alte specii ionice, s-a identificat difluoro-tris-carbonatul $[F_2Nd(CO_3)_3]^{5\ominus}$ [1013].

Tetrakis-dietilditiocarbamatul conține tot inele tetraatomice: $Nd[SSCN(C_2H_5)_2]_4[N(C_2H_5)_4]$ [455, 456, 458] și probabil că o structură asemănătoare revine și diizobutil-ditiocarbamatului analog $Nd\{SSCN[CH_2-CH(CH_3)_2]_2\}_4[HN(C_2H_5)_3$ [2770]. Acizii carboxilici se comportă probabil similar: $Nd[OOCCH_2Cl]_4[H_2NC(NH_2)_2]$ [85].

Uneori apa completează coordinanța la 8 ca în compușii: $Nd(OOCCH_3)_3 \cdot 1{,}5H_2O$ [1535] și $(H_2O)_2Nd[OOCCH_2NH_3]_3Cl_3 \cdot H_2O$ [265]. În asemenea compuși s-ar putea stabili legăturile și prin punți într-o structură polimeră filiformă.

Trei inele tetraatomice și un inel pentaatomic se formează în azotatul de neodim cu 4,4′-di-*n*-butil-2,2′-dipiridil:

$(NO_3)_3Nd$[4,4′-RR′dipy], unde R = R′ = *n*-C_4H_9.

O structură analoagă ar putea fi plauzibilă și în următorii aducți ai halogenoacetaților de neodim:

$(H_2O)_x[H_{3-n}Cl_nCCOO]_3NdL$: L = dipy, n = 1 și x = 0, n = 2 și x = 1, n = 3 și x=2 [85, 2844]

L = dphdipy, ophen, dphophen, n = 1, 2, 3 și x = 0 [85, 2844]

L = dmophen, 5-NO_2—ophen, n = 1, 2, 3 și x = 0 [85]

Chelați cu inele pentaatomice ale unor liganzi bidentați se regăsesc în tetrakis-complecșii cu etilendiamina, 1-2-propilendiamina, 1,10-fenantrolina, piramidonul și cu tropolona:

$Nd[en]_4X_3$: X = ClO_4, NO_3, Cl, Br [1000, 1001]; $Nd[pn]_4X_3$: X = ClO_4, NO_3, Cl [576]; $Nd[ophen]_4(ClO_4)_3$ [1165, 1672]; $Nd[pyram]_4[B(C_6H_5)_4]_3$ [2617]; $Nd[T]_4Na$ [2114].

Se cunoaște un complex de neodim cu cupferonul și 1,10-fenantrolina, [ophen]Nd[cupferon]$_3$ [2370], iar cu acidul N-fenilbenzohidroxamic se formează atît tris-chelat (în prezența de 1,10-fenantrolină), cît și tetrakis-chelat (în prezență de difenil-guanidină): [ophen]Nd[(R)CON(R)O—]$_3$ și $\{Nd[(R)CON(R)O—]_4\}^{\ominus}$; R = C_6H_5 [2371].

Inele pentaatomice se formează și în oxalatul de neodim cristalizat cu apă și hidrazină (care se leagă prin punți) :

$Nd_2(C_2O_4)_3xN_2H_4yH_2O$: x = 4–6, y = 6–10 [305]

α-Hidroxiacizii pot forma fie inele tetraatomice numai cu grupele carboxil, fie pentaatomice în care se implică hidroxilul *olic* :

[1368]

Cicluri hexaatomice se închid în chelații β-dicetonaților, cunoscuți în mare număr, de pildă cu acetilacetona :

$(H_2O)_2Nd[acac]_3 \cdot nH_2O$: n = 1, [113], n = 0 [2481, 2662]

(molii de apă coordinați pot fi înlocuiți cu doi moli de metil-izobutil-cetonă, $CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2-CH(CH_3)_2$ [2662]).

Pe lîngă apă se pot include în rețea și unele baze organice sau compuși oxigenați [2481]. Tris-chelați dihidratați mai formează tenoil-trifluoroacetona și acetilacetanilida :

$(H_2O)_2Nd[Ttfac]_3$ [1799] și $(H_2O)_2Nd[RR'pdn]_3$: R = CH_3, R′ = NHC_6H_5 [486].

1,10-Fenantrolina poate înlocui liganzii monodentați : [ophen]Nd[acac]$_3$ [1641]. Asemănător se coordinează acest heterociclu la chelatul cu dibenzoil-metan sau cu dipivaloil-metan, la care se coordinează și 2,2′dipiridilul [ophen]Nd[dbm]$_3$ [1976] și LNd[RR′pdn]$_3$: L = ophen, dipy, R = R′ = $C(CH_3)_3$ [2715], 1,1,1,5,5,5-hexafluorpentandiona(2,4) are cu neodimul următorii chelați cunoscuți :

$(H_2O)_2Nd[RR'pdn]_3 \cdot nH_2O$: R = R′ = CF_3; n = 0 și 1 [2480] și $(H_2O)_2[F_3CCOO]Nd[hfacac]_2$ [2480].

Tetrakis-chelați ai neodimului se cunosc cu 4-fenil-butandionă(2,4), 1,1,1-trifluoro-4-fenil-butandionă(2,4), 1,1,1,5,5,5-hexafluoro-pentandionă(2,4) și 1,1,1-trifluoro-4-(2-tenoil)-butandionă(2,4) :

$Nd[bac]_4[pip]$ [3250]

$Nd[RR'pdn]_4X$: R = CF_3, R′ = C_6H_5, X = $[HN(C_2H_5)_3]$ [1975], [pip] [3271].

$Nd[RR'pdn]_4X$: R = R′ = CF_3; X = Cs [745], X = $NH_4 \cdot nH_2O$ n = 0 și 1 [2480], X = [pyH] [1975], [pyH] + nH_2O; n = 0 și 1 [2480], X = $HN(C_2H_5)_3$ și H[2,6-$(CH_3)_2$py] [1975]

Tetrakis-chelați similari formează și trifluoro-acetil-pivaloil metanul ca și tenoil-trifluoro-acetona :

$Nd[RR'pdn]_4Na$: R = CF_3, R′ = $C(CH_3)_3$ [254]

$Nd[Ttfac]_4[HN(C_2H_5)_3]$ [1975]

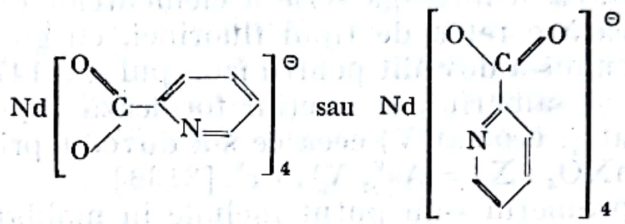
Există mulți β-dicetonați și cu alte numere de coordinație. Forma unor benzi de absorbție a putut fi corelată cu numărul de coordinație al

anionilor β-dicetonici [1532], printre care octacoordinanța este predominantă.

Iminodiacetatul și nitrilotriacetatul formează complecși cu neodimul, acesta fiind octacoordinat: $Nd_2[(OOC-CH_2)_2NH]_3 2HCl \cdot 7H_2O$ metalul are 6 atomi de oxigen din carboxili și 2 atomi de oxigen din apă (protonii sînt parțial fixați la azotul aminic) [37]; $Nd[(OOC-CH_2)_3N]_2^{3\ominus}$ [131, 2040].

Octacoordinanță probabilă revine neodimului în unele cloruri cu dipiridil și cu 4,4′-dimetil-dipiridil ca ligand [2803] sau cu produsul de condensare a doi moli de acetilacetonă cu un mol de etilen-diamină [130, 855] sau salicilaldehidă [854].

Fenoxi-acetatul izolat în stare solidă: $Nd[C_6H_5OCH_2COO]_3 2,5H_2O$ [2401], sau acidul picolinic complexat în soluție cu 1—4 moli [2388] ar putea



I II

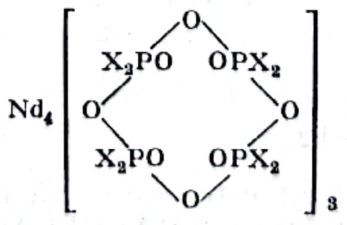
conține metalul octacoordinat fie cu cîte doi atomi din carboxil (**I**), fie numai cu unul din ei (**II**). S-au preparat chelați cu esterul metilic și etilic al acidului acetil-acetic din izopropilați și *terț*-butilați de neodim:

$[L]_m Nd[CH_3CO=CHCOOR]_n$: L = $[(CH_3)_2CH-O]$, $[(CH_3)_3C-O]$ m = 2 și n = 1, m = 1 și n = 2, R = CH_3, C_2H_5 [2033]

complecși cu siguranță polimeri, în care octacoordinanța neodimului este probabilă.

Complexul percloratului de neodim cu 2,2′-dipiridil-1,1′-dioxid [1972] ar putea avea structura chelatică cu închiderea unor inele chelatice heptaatomice: $Nd[(O)_2dipy]_4(ClO_4)_3$, dar nu este exclusă posibilitatea formării unor polimeri cationici cu care ligandul ar fi implicat în punți.

Acizii dicloro- și dibromo-fosfonici formează inele *octaatomice* în sarea lor de neodim



; X = Cl, Br [2638]

și o altă curiozitate este aceea că bis-(trimetil-silil)-amina formează o tris-amidă cu *neodim tricoordinat*

$Nd\{N[Si(CH_3)_3]_2\}_3$ [387]

Din cele arătate se poate deduce că octacoordinanţa neodimului este una obişnuită — ca şi pentru celelalte lantanide — nu sînt însă excluse şi alte numere de coordinaţie, în special mai mari.

4.3.8. PROMEŢIUL

Valenţă : 3
61 Pm
Coordinanţe : 6—12 (?)

Din cauza indisponibilităţii sale ca element, promeţiul este foarte puţin studiat pînă azi : fără îndoială că marea asemănare cu vecinii săi, neodimul şi samariul se va dovedi pentru mulţi compuşi pe care-i poate forma. Datele puţine de pînă acum atestă înrudirea apropiată cu celelalte lantanide. Astfel, ca şi întreaga serie a elementelor din pămînturile rare, promeţiul formează o reţea de tipul fluorinei, cu goluri anionice pentru oxidul său, aşa cum s-a dovedit pentru izotopul său 147 : $^{147}Pm_2O_3$ [3231]. Ca şi neodimul şi samariul, promeţiul formează reţea de zircon pentru arseniat, vanadat şi cromat(V) ceea ce s-a dovedit prin sinteză şi analiză structurală : $PmXO_4$: X = As^V, V^V, Cr^V [3136].

Urme de promeţiu s-au putut include în molibdaţii de calciu şi de stronţiu (M,Pm)MoO_4 M = Ca, Sr [1633], ceea ce denotă că octacoordinanţa promeţiului este cea dodecaedrică.

Sinteza molibdatului şi wolframatului (cu goluri cationice) arată înrudirea cu analogii de neodim mai degrabă decît cu cei de samariu :

$Pm_2(EO_4)_3$: E = Mo, W [3137]

Din studiul unor echilibre în soluţie s-a putut dovedi existenţa — pe lîngă alte specii — a tetrakis-carbonatului : $Pm[CO_3]_4^{5\ominus}$ [2751] cît şi a tetrakis-glicolatului, $Pm[OOCCH_2OH]_4^{\ominus}$ [1368] şi tetrakis-lactatului, $Pm[OOCCH(CH_3)OH]_4^{\ominus}$ [1368].

Alte dovezi pentru octacoordinanţa promeţiului se vor aduce desigur şi pentru alţi compuşi dacă acest element va fi disponibil în cantităţi mai mari. Pentru mulţi din compuşii săi structura se poate prevedea — prin interpolare — astfel că munca de cercetare este uşurată trebuind să aducă doar o confirmare a acelor cazuri în care analogia există în realitate.

4.3.9. SAMARIUL

Valenţă : 3
62 Sm
Coordinanţe : (3 !) 6—12

Structura acestui element este compactă dar cu o secvenţă puţin obişnuită a straturilor, şi anume : ABABCBCAC cu oarecare dezordine (v. şi p. 355). Cîteva aliaje binare în proporţie 1 : 1 au structură de *CsCl*, ca de pildă :

SmM : M = Mg [1706], Ag, Au [564], Ag [980], Zn [565], Cd [563], Al [2575].

Scanned with OKEN Scanner

Alte aliaje sînt cu structură de Fe_3Al (p. 292):

SmM_3: M = Mg, Cd [980, 1412]

iar altele, de tip AlB_2 (p. 254):

$SmGa_2$ [3197]

SmSiCu și $SmSi_{1,33}Cu_{0,67}$ (= $Sm_3Si_4Cu_3$) [2485]

SmGeCu și $SmGe_{1,33}Cu_{0,67}$ (= $Sm_3Ge_4Cu_3$) [2485]

Compușii de samariu care prezintă rețeaua *cubică* a fluorinei sînt: SmH_2 [1364], $SmUO_4$ [2562] și $NaSmF_4$ [2556, 2989]. Sodiul și samariul ocupă statistic golurile cubice pe cînd în oxofluorură, anionii sînt aceia care sînt dezordonat plasați în golurile anionice, tetraedrice: SmOF [1404, 2316, 2974, 2979, 3281].

Structuri de fluorină defecte, deci cu N.C. mai mic decît opt, revin oxidului $Sm_2^{[6]}O_3^{[4]}$ [2557] și amestecului de oxizi de praseodim și samariu [1284]. Aproape de punctul de topire compusul Sm_3NbO_7 [666, 2983, 3000] are rețeaua de tip CaF_2 ca și în cazul analogilor altor lantanide. Oxizi de același tip, cu compoziție mai complicată, sînt:

$M^{II}SmMo_2MO_{16}$: M = Mo, W, M^{II} = Ca, Sr, Cd, Pb [932]

Fluorurile de calciu, stronțiu și bariu pot include mici cantități de samariu ce duc la apariția unor proprietăți *laser* [248].

Octacoordinanță *antiprismatică* este atribuită hexahidratului clorurii de samariu: $[(H_2O)_6SmCl_2]Cl$ [1447, 1794, 1903] deși poliedrul de coordinație este mult deformat, astfel că unii autori [1903] îl consideră dodecaedru deformat.

Aceeași simetrie, D_{4d}, aproximativ se atribuie samariului octacoordinat cu 4-metil-piridin-oxid în percloratul acestuia (ca și al altor lantanide): $Sm[4\text{-}CH_3C_5H_4NO]_8(ClO_4)_3$ [1269].

Rețeaua clorofluorurii de plumb *PbFCl* cu coordinare *antiprismatică+1* în straturi o au oxoclorura, sulfofluorura și unele calcogenuri cu fosfor, arsen și stibiu: SmOCl [1950, 3279], SmSF [739], SmXY: X = = S, Se, Te; Y = P, As, Sb [1403].

Dodecaedrul ca formă de octacoordinare pentru samariu în rețeaua de tip *zircon* se întîlnește în $SmEO_4$: E = P, As [2693], V [2027, 2693, 3136], Cr [752, 2694, 3136].

Structura scheelitei distorsionate o au și niobatul, tantalatul și wolframații dubli de samariu și metal alcalin:

$SmEO_4$: E = Nb [1120, 1636, 2958], Ta [2505]

$MSm(MoO_4)_2$: M = Li, K [2051, 2851], Na [2051, 2053], Rb [2051, 2052, 2583], Cs [3084]

$MSm(WO_4)_2$: M = Li [1610, 2851], Na [2052], K [1609, 2850, 2851], Rb, Cs [2849].

Molibdatul și wolframatul de samariu au aceeași rețea dar cu goluri dodecaerice neocupate în proporție de o treime, $Sm_2(MoO_4)_3$ [2160, 3137], $Sm_2(WO_4)_3$ [3137].

Scanned with OKEN Scanner

Rețeaua *fosfurii de toriu* o au multe calcogenuri :

Sm_3X_4 : X = S, Se [981], Te [981, 982, 2249]

MSm_2S_4 : M = Ca, Sr [981], Mg, Ca, Sr, Ba, Mn [980], Ba, Pb [2601], Ba [2263]

MSm_2Se_4 : M = Sr [981], Ba [2263], Eu, Yb [2998], Eu [2840]

$SmLn_2S_4$: Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy [2998]

$AgSm_5S_8$ [189]

Aceeași structură, cu goluri dodecaedrice neocupate parțial, o au :

Sm_2E_3 : E = S [217, 297, 2406], Se [267, 981], Te [982]

$Sm_2Te_{2,76}$ [981]

ca și telururile intermediare între Sm_2Te_3 și Sm_3Te_4 [982].

S-au preparat și numeroase soluții solide cu această rețea [765].

Se cunosc *granați* cu samariu :

$Sm_3Ga_2(GaO_4)_3$	[477]
$Sm_3Fe_2(FeO_4)_3$	[554, 913]
$Sm_4(SiO_4)_3$	[3012]
$Sm_3Te_2Li_3O_{12}$	[1538]
$Na_2SmMg_2V_3O_{12}$	[2507]

S-au studiat și cîteva sisteme ca soluții solide, de aceeași structură. De pildă :

$Sm_3(Ga_xAl_{5-x})O_{12}$	[478]
$(Sm_{1-x}M_x)_3Ga_5O_{12}$: M = Nd, Gd	[405]
$Na_{1,5}Sm_{1,5}Cr_2Ge_3O_{12}$	[2021]
$Y_{3-x}Sm_xAl_5O_{12}$: x = 0,05 [104], x = 0,25 [103]	

Urmărirea proprietăților *laser* în rețeaua de acest tip s-a făcut prin includerea unor mici cantități de $Sm^{3\oplus}$ și în granați ca : $M^{II}_3M^{III}_2(SiO_4)_3$: M^{II} = Mg, Ca, Mn, Fe ; M^{III} = Al, Cr (Sm) [3233].

Construcția cristalină în straturi a structurii $PuBr_3$ o au fluorura, SmF_3 [3302], bromura, $SmBr_3$ [3274] și dihidroxi-clorura, $Sm(OH)_2Cl$ [1607, 1613, 2959].

Compuși de samariu cu structură de *piroclor* sînt :

$Sm_2E_2O_7$: E = Ti [342, 430, 1618, 2427, 2551], Zr, [2250, 2427, 2551], Sn [432, 3219], Pb^{IV} [2810], Pt [1353]

Peste 2200°C zirconatul de samariu își schimbă rețeaua și trece în structură de CaF_2. Compusul cu platină se obține la 20—60 kilobari și 800—1600°C.

Alte substanțe cu rețeaua de piroclor (sau weberită) sînt :

Sm_2FeSbO_7 [430]

Sm_2SmEO_7 : E = Sb [2151], Nb (tip weberită) [2983], Ta [2505]

Scanned with OKEN Scanner

$Sm_2M^{III}NbO_7$: M^{III} = Eu—Lu, Y, Sc, In [222]

$M^{II}SmM^{IV}M^{V}O_7$: M^{II} = Ca, Sr, Ba, Cd, Pb; M^{IV} = Ti, Zr, Hf, Sn; M^{V} = Nb, Ta [264].

S-au izolat și unele sisteme în soluții solide, de aceeași structură :

$(Sm_{1-x}La_x)_2Ti_2O_7$: x = 0,1 și 0,2 și $Sm_2(Ti_{1-x}Ge_x)_2O_7$: x = 0,2 și 0,3 [1618]

$(La_{1-x}Sm_x)_3NbO_7$: $x \leqslant 0{,}8$ (tip weberită); $x > 0{,}8$ (tip CaF_2) [2983]

Samariul este octacoordinat într-un tetraborat : $SmFe_3B_4O_{12}$ [1511].

Dintre complecșii acestui element la care s-a stabilit indirect octacoordinanță, sînt :

$\{[(H_2N)_2C{=}O]_6SmCl_2\}Cl$ [676]

$[NO_3]_2Sm[O{=}CHN(CH_3)_2]_4NO_3$ [1671]

$Sm[O{=}CHN(CH_3)_2]_8X_3$: X = ClO_4 [1670, 1673], I [2041]

$Sm[\overline{OC(CH_2)_3NR}]_8(ClO_4)_3$: R = H [2011], R = CH_3 [2011, 2163]

$Sm[OC(NHCH_2)_2CH_2]_8X_3$: X = ClO_4, NO_3 [503]

$[H_2O]_2Sm[ON(C_2H_5)_3]_6[Cr(NCS)_6]$ [2278]

$(H_2O)_{8-n}Sm[p\text{-}CH_3C_5H_4NO]_n(ClO_4)_3 \cdot xH_2O$ n = 6—8, x = 1 sau 2 (pentru n = 8 și x = = 0 simetria este $\sim D_{2d}$) [1269].

$Sm[OS(CH_2)_4]_8(ClO_4)_3$ [3316]

$Sm[OSe(CH_3)_2]_8(ClO_4)_3$ [2229]

Dimetil-sulfoxidul se fixează la perclorat numai în proporție de 7 moli, însă aceasta nu dovedește heptacoordinanța acestui element cu certitudine, $Sm[OS(CH_3)_2]_7(ClO_4)_3$ [1696].

Azotatul și clorura reține la metal 4 moli de ligand :

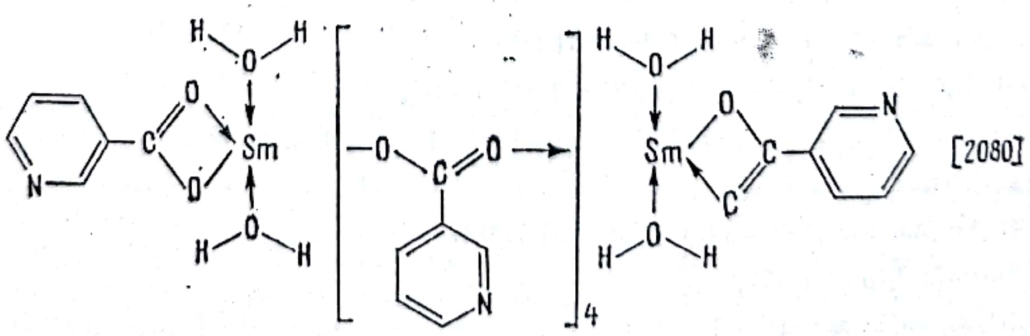
$[NO_3]_2Sm[OS(CH_3)_2]_4NO_3$ [2437, 2438]

$\{[(H_3C)_2SO]_4Cl_2\text{-}\mu\text{-}ClSm\}_2$ [2439]

$[NO_3]_2Sm[OE(C_6H_5)_3]_n)NO_3$ n = 2, 3, 4, E = P, As [721, 722]

Dacă azotatul se izolează cu 2 moli de trifenilarsinoxid atunci în cristale se reține și un mol de etanol [722].

Nicotinatul de samariu constă din dimeri :



[2080]

Chelaţi anionici cu inele tetraatomice formează carbonatul, $[Sm(CO_3)_4]^{5\ominus}$ [2751, 2752], alături de un hidroxotetrakis-carbonat probabil cu N.C. = 9, $[Sm(OH)(CO_3)_4]^{6\ominus}$ [2751]. S-au izolat sărurile $M_5[Sm(CO_3)_4]$ M = Na [1025], K [1024]. Dietilditiocarbamatul şi diizobutilditiocarbamatul formează tetrakis-complecşii :

$Sm[SSCN(C_2H_5)_2]_4[N(C_2H_5)_3]$ [455, 456, 458], $Sm\{SSCN[CH_2CH(CH_3)_2]_2\}_4[HN(C_2H_5)_3]$ [2770], iar monocloracetatul dă sarea $Sm[OOC-CH_2Cl]_4[H_2N=C(NH_2)_2]$ [85].

Octacoordinanţa samariului este completată la săruri, ce au inele chelatice de 4 atomi, cu compuşi heterociclici care includ un al patrulea inel pentaatomic :

$[L]Sm[OOCCH_2Cl]_3$: L = [dipy], [ophen] [85, 2843, 2844], [dphdipy], [NO_2—ophen], [dmophen] [85] [dphophen] [85, 2844]

$[dipy]Sm[OOCCHCl_2]_3 \cdot H_2O$ [85, 2844]

$[L]Sm[OOCCHCl_2]_3$: L = [ophen] [85, 2844], [dphdipy], [NO_2—ophen], [dmophen], [dphophen] [85]

$[dipy]Sm[OOCCCl_3]_3 \cdot 2H_2O$ [85, 2844]

$[L]Sm[OOCCCl_3]_3$: L = [ophen], [dphophen] [85, 2844], [dphdipy], [NO_2—ophen], [dmophen] [85]

[RR'dipy]$Sm[NO_3]_3$, R = [4-*n*-C_4H_9], R' = [4'-*n*-C_4H_9] [1276]

Un tetrakis-chelat anionic, cu cicluri pentaatomice formează tropolona, $Sm[T]_4Na$ [2114] şi un hexakis-chelat, nitrilotriacetatul, $Sm[NTA]_2^{3\ominus}$ [131, 2040].

Inele pentaatomice se formează cu etilen-diamină şi cu N-nitrozo-fenilhidroxil-amină, în compuşii :

$Sm[en]_4X_3$: X = Cl, Br, NO_3, ClO_4 [1001]

[ophen]Sm[cupferon]$_3$ [2370]

Cu β-dicetonele samariul închide cicluri hexaatomice în numeroşi compuşi. Pentru monohidratul tris-acetil-acetonatului : $(H_2O)Sm[acac]_3$ [2662] nefiind date privitoare la structură, acest complex ar putea avea samariul heptacoordinat dacă e monomer, sau de coordinanţă 8 ori chiar 9, dacă se află polimerizat.

Se cunoaşte şi un dihidrat care mai conţine şi piridină :

$(H_2O)_2Sm[acac]_3py$ [2481]

Apoi,

$[L]Sm[acac]_3$: L = [dipy], [ophen] [1641]

$(H_2O)_2Sm[hfacac]_3$ şi $(H_2O)_2[F_3CCOO]Sm[hfacac]_2$ [2480]

$Sm[hfacac]_4R$: R = [NH_4] [2480], Cs [745], [$NH(C_2H_5)_3$] [1975], [pyH] [2480]

$Sm[tftmacac]_4Na$ [254]

$[L]Sm[hmacac]_3$: L = [dipy], [ophen] [2714]

$Sm[btfac]_4[pip]$ [3271]

$(H_2O)_2Sm[Ttfac]_3$ [1799]

Scanned with OKEN Scanner

Numeroși complecși s-au sintetizat prin condensarea etilendiaminei cu β-dicetonați de samariu (și alte lantanide ca La, Ce, Pr și Nd) [854, 855] ca și cu produse de condensare cu salicilaldehidă [854].

Samariul există probabil octaccoordinat în tetrakis-picolinatul său în soluție, $Sm[\alpha\text{-}OOC-C_5H_4N]_4^{\ominus}$ [2388] ca și în unele săruri cu opt moli de apă de cristalizare ca în sulfat și în picrat:

$Sm_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ [2029], $Sm(OH_2)_8[OC_6H_2(NO_2)_3]_3$ [634].

Inele heptaatomice s-ar închide în tetrakis-chelatul samariului cu 2,2′-dipiridil-1,1′-dioxid [1972] dacă în percloratul acestuia, cationul ar fi monomer, $Sm[(O)_2dipy]_4(ClO_4)_3$, dar nu este exclusă structura polimeră pentru cation în care ligandul se leagă prin punți de cationi vecini.

S-a putut obține un compus de samariu monomer și s-a putut dovedi că în acesta metalul este *tricoordinat*:

$Sm\{N[Si(CH_3)_3]_2\}_3$ [387].

Deși în mulți compuși samariul are o perfectă analogie cu lantanidele precedente, acest cation are tendința de a se diferenția de ele prin faptul că în unii complecși fixează mai puțini liganzi. Octacoordinanța se poate asigura însă și în aceste cazuri fie prin coordinarea directă, în mai mare măsură a anionilor, fie prin polimerizare. Sînt încă puține lucrări de structură disponibile, pentru a face considerații de ordin mai general, în privința comportării la coordinare a samariului.

4.3.10. EUROPIUL

Valențe: 2, 3

63 Eu

Coordinanțe: (3!), 6—12

Singurul element din seria lantanidelor care are o rețea metalică cubică cu interior centrat este europiul. Aliajele sale în raport atomic de 1 : 1, cu cuprul, sau cu metalele subgrupei II B și cu taliul, au structură de *CsCl*:

EuM: M = Cu [2092], Zn, Hg [1414, 1706], Cd [563, 1414, 1706], Tl [563, 1706]

În privința aliajului EuCu nu există o unitate de opinie întrucît unii autori consideră structura lui ca exceptată de la aceea a rețelei de CsCl [1706], cel puțin pentru condițiile în care aceștia l-au obținut.

Compușii de europiu cu simetrie de coordinare *cubică* pentru acesta sînt cei cu structură de tip fluorină. Fluroura de europiu(II) și fluorura dublă de sodiu și europiu(III) au această structură: EuF_2 [80], $NaEuF_4$ [2556, 2989]. Această sare dublă poate forma soluții solide cu fluorurile lantanidelor realizînd rețele cu unele goluri pentru anioni [2556]. Uranatul(V) și oxofluorura sînt de același tip (v. și la samariu, p. 367): $Eu^{III}U^{V}O_4$ sau $Eu^{II}U^{VI}O_4$ [2562], EuOF [1404, 2316, 2974, 2979, 3281].

Scanned with OKEN Scanner

Structură de același tip revine și unor oxizi de compoziție mai complexă : $M^{II}Eu_4Mo_2MO_{16}$: M = Mo, W ; M^{II} = Ca, Sr, Cd, Pb [932].

Rețeaua defectă cu goluri anionice de tip CaF_2 o are și trioxidul, Eu_2O_3 [2557], însă coordinanța în acesta este 6 pentru metal. O rețea cu goluri anionice are și oxidul mixt Eu_3NbO_7 [666, 3000], care aproape de punctul de topire are o rețea de tip CaF_2.

Coordinanța *antiprismatică* deformată se atribuie europiului în triclorura hexahidratată : $[(H_2O)_6EuCl_2]Cl$ [262, 1447, 1794, 1903], în dibromura izostructurală cu $SrBr_2$, $EuBr_2$ [242], și în chelații tetrakis(benzotilacetonato)europat(II) de dietilamoniu și de piperidiniu, în tris- și tetrakis-chelații cu trifluor-acetil-acetona ca și în tris-[4,4,4-trifluoro-1-(2-tienil)-butandionato]-europiu(III) dihidratat.

$Eu[bac]_4X_2$: X = $[H_2N(C_2H_5)_2]$, [pip] [114, 115], $Eu[tfacac]_4NH_4$ [2767, 2778]

în acest din urmă complex muchiile *s* ale antiprismei fiind incluse în chelat [2778] (v. fig. de la p. 146). În dihidratul tris-[trifluoro-acetil-acetonatului] de europiu(III) moleculele de apă se află la capetele unei diagonale de pe o suprafață pătratică a antiprismei de coordinare :

$(H_2O)_1Eu[tfacac]_3$[2804], $(H_2O)_2Eu[Ttfac]_3$[3220].

De aceeași simetrie antiprismatică deformată se bucură europiul în tris-acetil-acetonatul trihidratat ca și în aductul acestuia cu 1,10-fenantrolină : $(H_2O)_2Eu[acac]_3 \cdot H_2O$ [1421], [ophen]$Eu[acac]_3$ [3126].

Ftalocianina (FcH_2) coordinează europiul(III) dînd un complex de tip sandwich în care atomul central este cu mare probabilitate coordinat antiprismatic de 8 atomi de azot heterociclici, $Eu(Fc_2H)$ [2034].

Rețele stratificate ce conțin europiu coordinat *antiprismatic+1*, de tip PbFCl, revin oxoclorurii, tiofluorurii și unor calcogeno-fosfuri, arseniuri sau stibiuri : EuOCl [1950, 3279], EuSF [739, 1237], EuXY : X=S, Se, Te ; Y = P, As, Sb [1403].

Simetria *dodecaedrică* o are europiul coordinat multe rețele.

Simetria D_{2d} cu aproximație, s-a găsit pentru percloratul de europiu complexat cu 4-metil-piridin-oxid,

$Eu[4\text{-}CH_3C_5H_4NO]_8(ClO_4)_3$ [1269].

Structura *zirconului* o au arseniatul, vanadatul și cromatul ca și unele soluții solide de ortofosfat : $EuAsO_4$ [2693], $EuVO_4$ [2027, 2693] ; $Eu^{III}Cr^{V}O_4$ sau poate $Eu^{II}Cr^{VI}O_4$ [2694] ; $(Eu,Ln)PO_4$: Ln=La, Y[2656].

Structura *scheelitei* cu o treime din golurile dodecaedrice libere se atribuie molibdatului și wolframatului de europiu(III) : $Eu_2(EO_4)_3$: E = = Mo [2160], W [3, 2150, 2980].

Numeroase săruri s-au preparat cu o structură de scheelită distorsionată, în special săruri duble de europiu și metal alcalin. Exemple de asemenea compuși sînt : $EuEO_4$: E = Nb [1120, 1958], Ta [2505] ; $MEu(MoO_4)_2$: M = Li, K [2051, 2851], Na [2052, 2053], Rb [2051, 2583], Cs [3084] ; $MEu(WO_4)_2$ M = Li [1610, 2851], Na [2053], K [1609, 2851], Rb, Cs [2849].

Rețeaua *gipsului* o are probabil dihidratul ortofosfatului de europiu(III) : $EuPO_4 \cdot 2H_2O$ [2133].

Scanned with OKEN Scanner

Rețeaua de tip Th_3P_4 o au unele calcogenuri de europiu : Eu_3E_4, E = S [981, 2811], Te [982]; $AgEu_5S_8$ [189]; $EuLn_2E_4$: E = S și Ln = Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy [2998], E = Se și Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Dy—Lu, Y [2840], iar cu structură defectă este probabil Eu_2S_3 [297, 2406].

S-au studiat și soluții solide cu această rețea [765].

Europiul coordinat dodecaedric în rețeaua de tip *granat* se cunoaște pentru următorii compuși :

$Eu_3Ga_2(GaO_4)_4$	[477, 2632]
$Eu_3Ga_{5-x}Al_xO_{12}$	[478]
$Eu_3Fe_2(FeO_4)_3$	[554, 2632]
$Eu_3Fe_{5-x}Ga_xO_{12}$	[33]
$Eu_3Fe_{1,94}Ga_{3,06}O_{12}$	[1907]

Este interesant de subliniat faptul că în acest din urmă compus nestoechiometric, 91% din atomii de galiu ocupă pozițiile tetraedrice pe cînd fierul ocupă aceleași poziții numai în proporție de 10%. Granații de itriu și aluminiu ce conțin europiu au format obiectul unui calcul de cîmp cristalin [1639].

Soluțiile solide cu aceste elemente s-au studiat la compozițiile : $Y_{3-x}Eu_xAl_5O_{12}$: x = 0,25 [103] x = 0,05 [104].

Alți granați de europiu(III) mai sînt :

$Na_{1.5}Eu_{1.5}Cr_2Ge_3O_{12}$	[2021]
$Eu_3Te_2Li_3O_{12}$	[1538]
$Na_2EuMg_2V_3O_{12}$	[2507]

Sinteze de granați cu scopul de a-i utiliza ca materiale laser, au fost efectuate pentru compozițiile următoare, în care mici cantități de Eu^{III} înlocuiesc metalul trivalent în rețea :

$$M^{II}_3M^{III}_2Si_3O_{12} : M^{II} = Mg, Ca, Mn, Fe^{II}, M^{III} = Al, Cr (Eu) [3233]$$

Ortosilicatul de europiu(III) este de aceeași structură cu granatul în care probabil a 4-a parte din atomii de europiu ocupă golurile octaedrice în proporție de 50% (sau golurile octaedrice sînt complet ocupate rămînînd vacante o treime din golurile dodecaedrice), $Eu_4(SiO_4)_3$ [3012].

Structura rețelei de $PuBr_3$ revine următorilor compuși de europiu : EuF_3 [3302], $EuBr_3$ [2847], $Eu(OH)_2 \cdot H_2O$ [206], $Eu_3O_4 = Eu^{II}Eu^{III}_2O_4$ [2460]. Acest din urmă oxid este izomorf cu $CaFe_2O_4$, prin urmare numai o treime din atomii de europiu ai rețelei ocupă poziții de octacoordinanță, de tip $PuBr_3$, două treimi din ei fiind coordinați octaedric.

Coordinație *prismatic trigonală+2* se poate atribui europiului în tris-acetil-acetonatului său trihidratat (v. p. 164) căci antiprisma tetragonală este deformată [1421].

Compuși de europiu de tip *piroclor* sînt : $Eu_2E_2O_7$ E = Ti [430, 1618, 2551], Zr [2250, 2551], Sn [432, 3219], Pb [2810], Pt [1353], platinatul(IV) este obținut la 20—60 kilobari și 800—1600°C.

Scanned with OKEN Scanner

Alte rețele cu structura piroclorului sînt ale compușilor: Sm_2EuNbO_7 [222], $Eu_3TaO_7 = Eu_2EuTaO_7$ [2505], $Eu_3SbO_7 = Eu_2EuSbO_7$ [2151].

Dintre compușii de europiu cu octacoordinanță probabilă sînt acvocomplecșii săi în soluție pentru care se aduc dovezi pe cale spectroscopică [2023]. În stare solidă se consideră probabilă octacoordinanța europiului din Na_2EuCl_5 [1649], Na_3EuCl_6 [1649], $M[Eu(NCS)]_4 \cdot 4C_2H_5OH$: M = K, Rb, Cs [1146] și în săruri de europiu cu oxiclorura de fosfor și oxiclorura de seleniu(IV) ca liganzi [414].

Compuși în care s-a semnalat octacoordinanță pentru europiu, mai sînt: $Eu_2^{II}SiO_4$, Eu_I are N.C. = 10, Eu_{II} are N.C. = 8 [937, 938]; $Eu_2Si_2O_7$ [2825]; $EuFe_3B_4O_{12}$ [1511]; $Eu_6M_2^mM_2^nX_{14}$: X = S, Se, m + n = 5 [983].

Se cunosc foarte multe combinații ale europiului în care anionii se fixează chelatic bidentat la metal, completarea coordinanței pînă la 8 asigurînd-o unii liganzi neutri. Astfel azotatul cristalizează cu trifenil-fosfinoxid sau trifenil-arsinoxid:

$[NO_3]_2Eu[OP(C_6H_5)_3]_4NO_3$ [721],

$[NO_3]_2Eu[OAs(C_6H_5)_3]_4NO_3$ [722].

S-au izolat asemenea compuși și cu mai puțin ligand. Dacă anionul sării este prea puțin bazic, toate punctele de coordinație se ocupă de ligand, ca în iodură, perclorat și hexafluorofosfat:

$Eu[OP(C_6H_5)_3]_8X_3$: X = I, ClO_4, PF_6 [1975].

Percloratul de europiu complexează cu numeroși alți liganzi monodentați care se rețin în raport molar de 1 : 8:

$Eu[OS(CH_2)_4]_8(ClO_4)_3$ [3316],

$Eu[OSe(CH_3)_2]_8(ClO_4)_3$ [2229],

$Eu[\overline{OC(CH_2)_3N(CH_3)}]_8(ClO_4)_3$ [2163],

$Eu[OC(NHCH_2)_2CH_2]_8X_3$: X = ClO_4, NO_3 [503].

Probabil că europiul este octacoordinat și în compusul:

$(H_2O)_2Eu[ON(C_2H_5)_3]_6[Cr(NCS)_6]$ [2278].

Anionul carbonat formează carbonato-complecși: $Eu[CO_3]_4^{5\ominus}$ [2038, 2751, 2752], $Eu[CO_3]_4Na_5$ [1025]. Asemănător, ditiocarbamatul dă o sare de tetraetil-amoniu:

$Eu[SSCN(C_2H_5)_2]_4[N(C_2H_5)_4]$ [455, 456, 458]

forma complexului fiind probabil dodecaedrică [456, 458].

S-a obținut o sare analoagă cu diizobutil-ditiocarbamat:

$(Eu\{SSCN[CH_2-CH(CH_3)_2]_2\}_4[HN(C_2H_5)_3]$ [2770].

Stabilitatea sărurilor cu același anion este mai mică dacă în cationul $(CH_3-CH_2)_nNH_{4-n}^{\oplus}$ n are valori mai mici decît 3 pentru lantanidele La, Pr, Nd, Sm și Eu [2770].

Scanned with OKEN Scanner

Se cunoaște sarea de guanidiniu a tetrakis-[monocloro-acetatului] de europiu(III) :

$Eu[OOC-CH_2Cl]_4[H_2N=C(NH_2)_2]$ [85].

Chelați cu liganzi bidentați care închid pe lîngă 3 cicluri tetraatomice, unul pentaatomic, sînt :

$[NO_3]_3Eu[L]$: L = [dipy], [ophen] [517]

$[NO_3]_3Eu[RR'dipy]$: R = 4-*n*-C_4H_9, R' = 4'-*n*-C_4H_9 [1276]

$[L]Eu[OOCCH_3]_3$: L = [ophen] [1975]

$[L]Eu[OOCCH_2Cl]_3$: L = [dipy], [ophen] [85, 2843, 2844], [dphdipy] [85]

$[L]Eu[OOCCHCl_2]_3$: L = [ophen, dphophen] [85, 2844], [dphdipy], [dmophen], [NO_2—ophen] [85]

$[dipy]Eu[OOCCHCl_2]_3 \cdot H_2O$ [85, 2844]

$[dipy]Eu[OOCCCl_3]_3 \cdot 2H_2O$ [85, 2844]

$[L]Eu[OOCCCl_3]_3$: L = [ophen], [dphophen] [85, 2844], [dphdipy], [NO_2—ophen], [dmophen] [85]

Tris-propionatul de europiu cristalizează cu 2 moli de apă, probabil pentru completarea coordinanței la 8 :

$(H_2O)_2Eu[OOC-C_2H_5]_3$ [1811, 2363]

Tropolona formează o sare de sodiu a tetrakis-chelatului, iar tiotropolona, tris-chelatul în stare polimeră, în care N.C. pentru europiu este cel puțin 7 sau 8 :

$Eu[T]_4X$: X = Na, NH_4 [2114]; $\{Eu[tioT]_3\}_n$ [2111].

Tetrakis-chelați cu inele pentaatomice se mai formează în compușii $[Eu(en)_4]X_3$: X = Cl, Br, NO_3, ClO_4 [1001]; $Eu[ophen]_4(ClO_4)_3$ [1165].

Deosebit de multe cercetări au fost făcute în direcția chelaților β-dicetonici, a aducților pe care îi dau [568, 569, 1840] ca și a spectrelor lor de emisie, întrucît au interesante proprietăți laser [227, 2607]. Astfel, de pildă, sînt aducți cu formula generală :

$[L]_2Eu[RR'pdn]_3$: RR' = alchil, aril, CF_3 sau tenoil;

L = H_2O, $O(CH_2CH_2)O$, [*n*-$(C_4H_9O)_3PO$], [(*n*-$C_6H_{13})_2SO$], [*n*-$(C_8H_{17})_3PO$], NH_3, $CH_3(CH_2)_3NH_2$, pip, py, qu [227, 567, 1439]

$[L-L]Eu[RR'pdn]_3$: RR' = alchil, aril, CF_3 sau tenoil, [L—L] = [en], [dipy], [ophen]; [227, 1643]

În ce privește caracterizarea individuală a unor chelați, se constată octacoordinanță în acetil-acetonatul de europiu dihidratat ca și în cel monohidratat, care trebuie să fie polimer : $(H_2O)_2Eu[acac]_3$ [413]; $\{H_2OEu[acac]_3\}_n$ [2377].

Este posibil că și acetil-acetonatul amhidru să fie polimer și să aibă cationul octacoordinat [2662]. Dipiridilul sau fenantrolina se poate fixa la tris-acetil-acetonat în proporție de un mol pentru a completa coordinanța europiului la 8 :

$[L]Eu[acac]_3$: L = [dipy] [1641], [ophen] [84, 1641, 1975, 2652].

Scanned with OKEN Scanner

Dipivaloil-metanul formează un tris-chelat cu europiul care se cunoaște sub formă de aducți ca :

$[hmacac]_3Eu[L] : L = [OCHN(CH_3)_2]_2$ [745], [dipy], [ophen] [2715].

4,7-Distiril-fenantrolina(1,10) se leagă la fel [85, 1975]. S-a putut obține tetrakis-acetilacetonato-europat(III) de sodiu și potasiu, $Eu[acac]_4M$: M = Na, K [1975].

Benzoilacetona formează tetrakis-chelat al europiului cu piperidină :

$[bac]_4Eu[pip]$ [118, 227, 513, 1740, 1975, 3250] în două forme, α și β [604].

Sarea cu dietil-amină se cunoaște de asemenea [513].

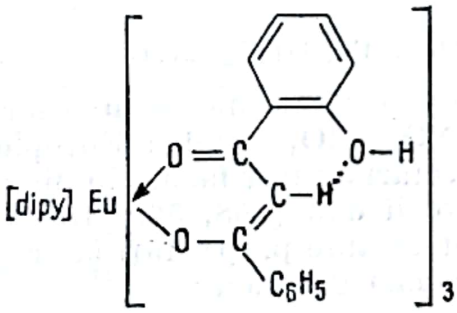
S-au obținut și sărurile de Na și K, tetra-*n*-propil-amoniu și piperaziniu : $Eu[bac]_4X$: X = Na, K [1975] X = $[N(n\text{-}C_3H_7)_4]$ [227], X = [piperaziniu] [1725]. Tris-chelatul leagă un mol de α,α′-dipiridil sau 1.10-fenantrolină :

$[L]Eu[bac]_3 : L = [dipy]$ [1473], [ophen] [227, 1740].

Chelați cu dibenzoil-metan ca ligand s-au caracterizat următorii :

$[L]_2Eu[dbm]_3 : L = [py]$, $O(CH_2CH_2)_2O$, [pip], [qu], $n\text{-}C_4H_3NH_2$ [567]; $[L]Eu[dbm]_3$: L = [dipy] [1740, 1975, 2652], [ophen] [84, 227, 1740, 1975, 1976], [en] [1740, 2652]

Chelați analogi formează și orto-hidroxidibenzoil-metanul :



[1473]

sau $[ophen]Eu[o\text{-}HO-dbm]_3$ [1473].

Aductul cu tripiridil [1975] are probabil Eu nonacoordinat.

Tetrakis-anioni ai europiului cu dibenzoil-metan se cunosc pentru sărurile :

$Eu[RR'pdn]_4[izo\text{-}quH] : R = CF_3$, R′ = [β-naftil] [227]

R = Na, K, Rb, Cs $[(CH_3)_4N]$, $[(C_2H_5)_4N]$, $[(C_2H_5)_3NH]$ [1975];

R = $[(n\text{-}C_3H_7)_4N]$, $[(n\text{-}C_3H_7)_2NH_2]$, azabiciclonanoniu [227];

R = $[H_2N(CH_2-CH_2)_2NH]$ [1725], $(n\text{-}C_6H_{13})_4N$, $[n\text{-}C_{16}H_{33}\text{-}NC_5H_5]$ [227]

Ortohidroxidibenzoilmetanul complexat la europiu a dat sărurile de amoniu și de piperidiniu :

$Eu[o\text{-}HO-dbm]_4R : R = [NH_4]$, [pip] [1473]

Fluoro-complecși β-carbonilici preparați sînt : $Eu[tfacac]_4^{\ominus}$ [413], $E[tfacac]_4 \cdot [qu]$ [227],

$(H_2O)_2Eu[hfacac]_3$ [1255, 2480], $(H_2O)_2[F_3CCOO]Eu[hfacac]_2$ [2480], $Eu[hfacac]_4R$: R = $[NH_4]$, [Hpy] [2480], Cs [505, 745], R = $[HN(C_2H_5)_3]$, [pyH], lutidiniu $HNC_6H_3(CH_3)_2$, colidiniu $HNC_6H_2(CH_3)_3$, $[H_2N(CH_2CH_2)_2NH]$ [1975].

Trifluoro-acetil-pivaloil-metanul formează un tetrakis-chelat anionic, ca sare de sodiu $Eu[tftmacac]_4Na$ [254].

[dipy]Eu[btfac]$_3$ [227]

$Eu[RR'pdn]_4X$: R = CF_3, R' = C_6H_5; X = $[(C_2H_5)_3NH]$, $[(C_2H_5)_4N]$ [1975], $[H_2N(CH_2-CH_2)_2NH]$ [3271]; [β-quH sau izo-quH] [227].

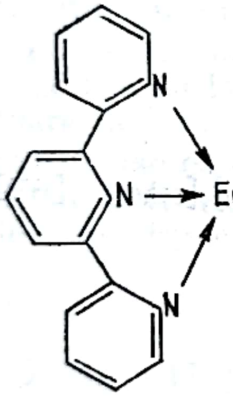
Efectul cationului asupra disocierii tetrakis-chelatului de europiu cu trifluoroacetil-acetonatul este studiat în lucrarea [2484].

$[L]_2Eu[Ttfac]_3$: L = H_2O [1799], 4-$CH_3C_5H_4NO$, $(C_6H_5)_3PO$ [1975]

$[NO_3][L]_2Eu[Ttfac]_2$: L = $(C_6H_5)_3PO$ [1975]

[dipy]Eu[Ttfac]$_3$ [227, 1975]

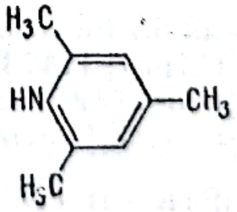
Complexul cu tripiridil este probabil nonacoordinat;



$Eu[RR'pdn]_3$: R = CF_3, R' = $[C_4H_3S]$(ti) [3121]

[ophen] Eu[Ttfac]$_3$ [84, 227, 1975]

$Eu[Ttfac]_4R$: R = $[(C_2H_5)_3NH]$,



[1975]

R = $[(n\text{-}C_3H_7)_4N]$, $[(n\text{-}C_6H_{13})_4N]$ [227], [pip] [2973]

$Eu[RR'pdn]_4$[izo-quH]: R = CF_3, R' = [β-naftil] [227]

Acest mare număr de fluorocomplecși studiați este justificat de faptul că au deosebit de interesante proprietăți laser. Iradiați cu lumină ultravioletă, produc o rază portocalie. Această proprietate a fost urmărită

sistematic în cazul compușilor europiului în sărurile de piperidiniu ale tetrakis-β-dicetonaților următori :

$Eu[RR'pdn]_4[pip]$: R = CF_3; R' = 4-fluorofenil, 4-metoxifenil, 2,5-dimetoxifenil, 4-bifenilil, 1-naftil, 2-naftil, 2-fluorenil, 3-fenantril, 2-tienil [572]

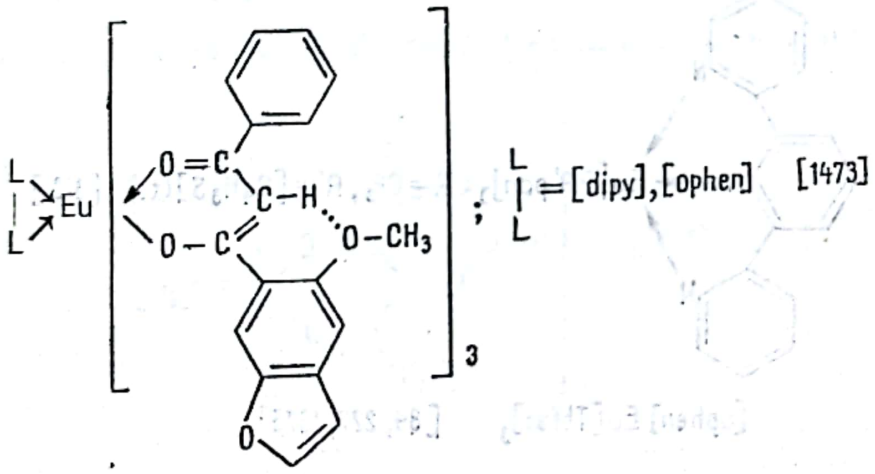
Au mai fost obținuți următorii tetrakis-chelați :

$Eu[RR'pdn]_4[(C_3H_7)_4N]$: R = C_6H_5, R' = [ti] [227]

$Eu[RR'pdn]_4[pip]$: R = R' = [ti] [227]

Din studiile spectroscopice rezultă că toți tetrakis-chelații β-dicetonaților europiului conțin 8 atomi de oxigen coordinați la europiu, perfect echivalenți, ceea ce pledează pentru geometria antiprismatică de coordinare (unii analogi ai gadoliniului și terbiului se comportă similar) [227].

O β-dicetonă mai complicată, 5-(benzoilacetil)-4-metoxibenzofuranul (pongarolul), formează de asemenea tris- și tetrakis-chelați de europiu. S-au izolat aducții cu dipiridil și fenantrolină și sărurile de amoniu și de piperidiniu. În acești chelați se ușurează închiderea inelelor chelatice prin legăturile de hidrogen ce se stabilesc intramolecular (ca și în cazul ortohidroxi-dibenzoil-metanului) :



[1473]

$Eu[pongarol]_4R$: R = $[NH_4]$, [pip] [1473]

Orto-clor-acetanilida formează și ea sarea analoagă de piperidiniu : $Eu[OC(CH_3)NC_6H_4Cl]_4[pip]$ [1473].

Tetrakis-chelați ai unor acizi care pot funcționa bidentat în două moduri diferite se cunosc de la acizii glicolic, lactic și picolinic :

$Eu[OOCCH(R)OH]_4^{\ominus}$: R = H, CH_3 [1368]

$Eu[\alpha\text{-}OOCC_5H_4N]^{\ominus}$ [2388]

S-au determinat constantele de stabilitate succesive, K_1-K_4 ale complecșilor cu acidul picolinic, pentru toate lantanidele [2388]. Se cunosc și constantele de stabilitate ale tartraților de europiu [1881]. Este interesant că în timp ce complexul 1 : 1 cu acidul *meso-* este mai stabil decît cel cu *racemic*, complexul 1 : 2 se comportă invers, amestecul *race-*

mic formînd complexul mai stabil. Numărul de coordinaţie, în soluţie, este probabil în jur de 8, fiind fixate la metal moleculele de apă necesare pentru acesta.

Acidul nitrilotriacetic formează un chelat anionic cu 2 moli de acid la un ion de europiu, complex a cărui constantă se cunoaşte de asemenea : $Eu[NTA]_2^{3\ominus}$ [2040].

Lucrările unui colectiv condus de J. L. Hoard au arătat ca rezultat al cercetărilor cu raze Röntgen că în seria lantanidelor, acidul etilendiaminotetraacetic se coordinează cu toate cele 6 grupe funcţionale şi în plus se mai reţin atîtea molecule de apă cîte să asigure coordinanţa metalului. Dacă lantanul reţine 4 moli H_2O avînd coordinanţa 10, ionii ce-l urmează reţin numai 3 şi de la terbiu începînd numai 2 moli. Europiul se situează intermediar cu coordinanţa 9 şi 8 : $\{(H_2O)_nEu[EDTA]\}^{\ominus}$ $n = 2, 3$ [1335] Dacă $n = 2$ octacoordinanţa europiului este de formă dodecaedrică [1335].

Inele heptaatomice se închid probabil în percloratul de europiu(III) complexat cu 2,2′-dipiridil-1,1′-dioxid, solubilitatea acestui complex în CH_3NO_2 pledînd pentru aceasta

$Eu[(O)_2dipy]_4(ClO_4)_3$ [2026]

Europiu *tricoordinat* s-a pus în evidenţă în monomerul pe care-l dă cu bis[trimetil-silil]amida, $Eu\{N[Si(CH_3)_3]_2\}_3$ [387].

Marele număr de lucrări ce se ocupă cu chimia europiului arată că acest element din seria lantanidelor dispune de proprietăţi foarte interesante privitoare la luminescenţă, la fluorescenţă, la spectre de emisie. Aceste proprietăţi fac ca unii chelaţi ai săi să găsească aplicaţii în domeniul laserelor în fază lichidă, în soluţie. Octacoordinanţa europiului în complecşi de acest tip este foarte frecventă, ca şi în alţi compuşi, în general.

4.3.11. GADOLINIUL

Valenţă : 3

64 Gd

Coordinanţe : (3!), 6—12

Metalul are o structură hexagonală compactă. Cu puţine alte metale formează aliaje în raport atomic de 1 : 1, cu reţeaua clorurii de cesiu :

GdM : M = Mg [1413, 1706], Cu, Au [564, 860, 1205], Ag [564, 858, 860, 1205], Zn [565], Cd [563, 1413], Hg [1413], Rh [1205], Pd [860].

Aliaje de gadoliniu cu alte reţele sînt :

— de tip $MoSi_2$ (p. 135) : GdM_2 : M = Ag, Au [154], Gd_5Si_4 [1419]

— de tip FeB (p. 169) : GdNi (N.C.$_{Ni}$ = 6 + 2) şi GdPt (N.C.$_{Pt}$ = 6 + 2) [153]

— de tip AlB_2 (p. 254) : $GdGa_2$ [3197], GdSiCu şi $GdSi_{1,33}Cu_{0.67}$ ($Gd_3Si_4Cu_2$) [2485]

GdGeCu şi $GdGe_{1.33}Cu_{0.67}$ ($Gd_3Ge_4Cu_2$) [2485]

Compușii gadoliniului cu rețea *cubică* de tip CaF_2 sînt oxofluorura, flourura dublă de sodiu și gadoliniu, uranatul(V), oxidul și unii oxizi micști cu Ti, Nb, Mo, W sau Th :

GdOF [1404, 2974, 2979, 3158, 3279], $NaGdF_4$ [2556, 2989], $GdUO_4$ [2562], Gd_2O_3 [2557], Gd_2TiO_5 [2354, 2421], Gd_3NbO_7 [666, 3000], $M^{II}Gd_4Mo_2MO_{16}$: M = Mo, W : M^{II} = Ca, Cd [932], Gd_2ThO_5 [791].

Complecși *antiprismatici* de gadoliniu sînt cei β-dicetonici ; s-a stabilit această simetrie pentru sarea de piperidiniu a tetrakis-benzoil-acetonato-gadoliniului,

$Ga[bac]_4[pip]$ [514, 515].

Aceeași simetrie pare să aibă și hexahidratul triclorurii de gadoliniu : $[(H_2O)_6GdCl_2]Cl$ [1447, 1903] dar poliedrul fiind deformat, poate fi considerat și dodecaedric.

Rețeaua *antiprismatică+1*, de tip PbFCl, revine oxoclorurii, oxobromurii, tiofluorurii și unor calcogenuri duble de P, As, Sb : GdOCl [1950, 3279], GdOBr [1950], GdSF [739], GdXY ; X = S, Se, Te, Y = P, As, Sb [1403].

Dodecaedrul ca simetrie de coordinare se întîlnește în multe combinații. S-au semnalat și unii complecși izolați de această formă de coordinare, ca hexahidratul triclorurii de gadoliniu [1903], percloratul de gadoliniu complexat cu opt moli de 4-metil-piridin-1-oxid (de simetrie aproximativ D_{4d} [1269]) : $Gd[4\text{-}CH_3C_5H_4NO]_8(ClO_4)_3$ [1269] sau monohidratul acvo-diglicolatului monoacid de gadoliniu :

$[(HO-CH_2-COO)Gd(O-CH_2COO)H_2O]H_2O$ [1180]

Complexul cu acidul etilen-diamino-tetraacetic, dihidratat are o simetrie dodecaedrică :

$\{(H_2O)_2Gd[EDTA]\}^{\ominus}nH_2O$: n = 0, 1 și 2 [1335]

Structură de *zircon* au arseniatul, vanadatul și cromatul(V) : $GdEO_4$: E = As, V [2693], V [2378], Cr [2694].

Rețeaua *scheelitei*, respectiv a *huttonitei* este proprie pentru : $GdEO_4$: E = P [1695, 2693], Nb [1120, 1636, 1958], Ta [2505], $LiGdF_4$ [3098], $Gd_2M^{IV}M^{VI}O_8$: M^{IV} = Si, Ge, Sn, M^{VI} = Mo, W [329], $Gd_2(EO_4)_3$: E = Mo [159, 2160], W [3].

În molibdat și wolframat golurile dodecaedrice sînt neocupate în proporție de o treime. Se cunosc și soluții solide de acest tip [159].

S-au obținut de asemenea numeroase săruri duble de gadoliniu și metal alcalin de la molibdat și wolframat :
$MGd(MoO_4)_2$: M = Li [2051, 2851], Na [2051, 2053], K [2851], Rb [2051, 2052, 2053, 2583], Cs [3084] ; $MGd(WO_4)_2$: M = Li, K [1610, 2851], Na [2053], Rb, Cs [2849].

Structura *fosfurii de toriu* o au multe calcogenuri :

MGd_2S_4 : M = Ca, Sr [981], Mg, Ca, Sr, Ba, Mn [980], Pb [2601], Sm, Eu, Yb [2998]; $SrGd_2Se_4$ [981] ; $BaGd_2X_4$: X = S, Se [2263] ; $AgGd_5S_8$ [189]

Structuri asemănătoare, cu goluri dodecaedrice, se întîlnesc în : Gd_2S_3 [217, 297, 981, 2406, 2811] în care coordinanța este pentru un atom

de gadoliniu prismă trigonală+1 și pentru altul prismă trigonală+2 [2406], deci formula de coordinație este $Gd^{[8]}Gd^{[7]}S_3^{[5]}$ [2811]. La fel sînt alcătuiți : Gd_2Se_3 [267, 1374] ca și compușii nestoechiometrici intermediari între Gd_2X_3 și Gd_3X_4 : Gd_2Se_{3-4} [981], Gd_2Te_{3-4} [982].

Este interesant de remarcat că sistemul format din

$EuSe-Gd_2Se_3$ [2840]

nu formează rețea de tip Th_3P_4, dar numeroasele soluții solide cu alte lantanide se alcătuiesc după acest tipar. Așa sînt sistemele formate de sulfuri [765, 3088, 3099] sau calcogenura de gadoliniu cu cea de uraniu(II) [765].

Structura *granatului* o au următorii compuși de gadoliniu :

$Gd_3Ga_2(GaO_4)_3$	[405, 477, 1060]
$Gd_3Al_2(AlO_4)_3$	[913, 1060]
$Gd_3Fe_2(FeO_4)_3$	[554, 1060, 1548]
$Gd_3Te_2(LiO_4)_3$	[1538]
$Na_2GdMg_2(VO_4)_3$	[2507]
$Na_{1.5}Gd_{1.5}Te_2(ZnO_4)_3$	[2019]
$Na_{1.5}Gd_{1.5}Cr_2(GeO_4)_3$	[2021]
$Gd_3Co_2(GeO_4)_3$	[230]

S-au studiat multe sisteme în soluții solide care îmbracă aceeași rețea :

$Gd_3Ga_xAl_{5-x}O_{12}$		[478]
$Y_{3-x}Gd_xAl_5O_{12}$:	$x = 0{,}25$	[103]
	$x = 0{,}05$	[104]
$Gd_{3-x}Sm_xGa_5O_{12}$		[405]
$Gd_{3-x}Dy_xGa_5O_{12}$		[405]
$Y_{3-x}Gd_xFe_yGa_{5-y}O_{12}$		[2319]
$Y_{3-x}Gd_xFe_yAl_{5-y}O_{12}$		[2319]
$Gd_3Fe^{III}_{5-x}Fe^{II}_xO_{12-x}F_x : 0 \leq x \leq 0{,}6$		[2376]

Rețeaua *tribromurii de plutoniu* o au fluorura, bromura și dihidroxiclorura GdF_3 [3302], $GdBr_3$ [1028], $Gd(OH)_2Cl$ [1607, 1613].

Piroclorul ca tip de rețea se întîlnește pentru următorii compuși : $Gd_2E_2O_7$: E = Ti [2427, 2551], Zr [2250, 2427, 2551].

Zirconatul este de tip piroclor numai sub 1550°C, căci peste această temperatură trece într-o rețea de tip CaF_2 [2427]. De aceeași structură sînt stanatul, titanatul, germanatul, plumbatul și platinatul(IV) (unele se obțin la 20—60 kilobari și 800—1600°C) : $Gd_2E_2O_7$: E = Ti [342, 430, 1618], Ge [2735], Sn [432, 3219], Pb [2810], Pt [1353]; Gd_2FeSbO_7 [430]; Gd_2GdSbO_7 [2150], Gd_2GdTaO_7 [2505].

Scanned with OKEN Scanner

Octacoordinanță pentru gadoliniu s-a stabilit și în compușii : $Gd_2Si_2O_7$ [2825], $GdFe_3B_4O_{12}$ [1511], $GdGa_3B_4O_{12}$ [1511].

Complecșii de gadoliniu care conțin metalul octacoordinat se pot exemplifica, prin cei obținuți cu dimetilsulfoxid, dimetilselenoxid, sau cu amide :

$[(CH_3)_2SO]_4Gd[O_2NO]_2NO_3$ [2437, 2438]

$\{[(CH_3)_2SO]_4Cl_2\mu ClGd\}_2$ [2439]

$Gd[OSe(CH_3)_2]_8(ClO_4)_3$ [2228]

$Gd[OCHN(CH_3)_2]_8I_3$ [2041]

$Gd[\overline{OC(CH_2)_3N(CH_3)}]_8(ClO_4)_3$ [2163]

$Gd[\overline{OC(CH_2)_3NH}]_8X_3 : X = ClO_4$ [2011], NO_3 [2010, 2025]

$Gd[OC(NHCH_2)_2CH_2]_8X_3 : X = ClO_4, NO_3$ [503].

Tetrametilensulfoxidul, ciclic, reacționează la fel :

$Gd[OS(CH_2)_4]_8(ClO_4)_3$ [3316].

Trietil-aminoxidul se coordinează în proporție de 6 moli la generatorul de complex, dar probabil că cei doi moli de apă fixați completează coordinanța la 8 : $(H_2O)_2Gd[ON(C_2H_5)_3]_6[Cr(NCS)_6]$ [2278]

Trifenil-fosfinoxidul și trifenil-arsinoxidul se comportă similar, dar implică și coordinarea azotatului, chelatic prin inele cu 4 atomi :

$(NO_3)_2Gd[OE(C_6H_5)_3]_4(NO_3) : E = P$ [721], As [722].

Tetrakis-chelați cu 4 inele tetraatomice formează carbonatul, în sarea de sodiu : $Na_5[Gd(CO_3)_4]$ [1025], $Na_5[Gd(CO_3)_4] \cdot 5H_2O$ [2136] și dietilditiocarbamatul în sarea de tetraetil-amoniu, $Gd[SSC-N(C_2H_5)_2]_4[N(C_2H_5)_4]$ [455, 456, 458].

Probabil că tris-propionatul dihidratat are o structură similară, $(H_2O)_2Gd[OOC-C_2H_5]_3$ [1811].

Inele pentaatomice se realizează în complexul cu piramidon și în chelatul cu tropolonă : $Gd[pyram]_4[B(C_6H_5)_4]_3$ [2617] și $Gd[T]_4Na$ [2114].

Tris-chelatul γ-izopropil-tropolonei este polimer, de aceea e posibil să aibă N.C. = 8 : $\{Gd[\gamma\text{-}iT]_3\}_n$ [2111].

Asemenea inele se mai închid în compușii următori :

$Gd[en]_4X_3 : X = Cl, Br, NO_3, ClO_4$ [1001]

$Gd[pn]_4X_3 : X = Cl, NO_3, ClO_4$ [576]

$[ophen]Gd[cupferon]_3$ [2370].

Un inel pentaatomic și 3 inele hexaatomice se formează în chelații :

$[ophen]Gd[acac]_3$ [1641]

$[L]Gd[hmacac]_3 : [L] = [ophen], [dipy]$ [2715].

Hexafluoro-acetil-acetonatul cristalizează și cu apă și formează o sare mixtă cu trifluoro-acetatul : $(H_2O)_2Gd[hfacac]_3$ [2480] ;

$(H_2O)_2[F_3C-COO]Gd[hfacac]_2$ [2480].

Tenoil-trifluoro-acetonatul reţine la fel 2 moli de apă, dar acetil-acetonatul mai fixează în reţea şi o moleculă de solvent organic :

$(H_2O)_2Gd[Ttfac]_3$ [1799]; $(H_2O)_2Gd[acac]_3R$: R = CH_3-OH, [α-CH_3−py] [2481].

Tris-acetilacetonatul anhidru se sugerează a fi dimer cu Gd avînd N.C. = 8 [2412].

Tetrakis-anioni se cunosc în următorii compuşi :

$Gd[hfacac]_4R$: R = [NH_4], [Hpy] [2480], [$HN(C_2H_5)_3$] [1975]

$Gd[tftmacac]_4Na$ [254]

$Gd[bac]_4[pip]$ [513]

$Gd[btfac]_4[pip]$ [3271].

Sarea de piperidiniu a tetrakis-dibenzoil-metanato-gadolinatului se cunoaşte în două forme izomere α şi β, izomeria fiind de natură geometrică, recunoscută prin spectre de emisie diferite

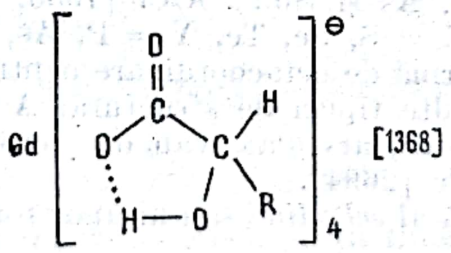
$Gd[dbm]_4[pip]$ [227].

Acidul nitrilotriacetic, tetradentat, dă un complex cu gadoliniul 2 : 1 a cărui constantă de stabilitate s-a determinat

$Gd[NTA]_2^{3\ominus}$ [2040].

De asemenea se cunosc constantele de stabilitate ale complexului acidului picolinic cu gadoliniul : $Gd[NC_5H_4\alpha\text{-}COO]_4$ [2388].

α-Hidroxiacizii se complexează la gadoliniu (ca şi la alte lantanide) pînă la proporţia de 4 : 1 :



[1368]

Inele cu 7 atomi se închid probabil în percloratul de gadoliniu complexat cu 2,2′-dipiridil-1,1′-dioxid :

$Gd[(O)_2dipy]_4(ClO_4)_3$ [1972].

Doi compuşi neobişnuiţi s-au obţinut pentru gadoliniu : o clorură probabil de tip cuşcă, $[Gd_4Cl_8]Cl_4$ [1813] şi o tris-amidă, cu metalul *tricoordinat* $Gd\{N[Si(CH_3)_3]_2\}_3$ [387].

Determinările de structură cît şi lucrările preparative, însoţite de investigaţii asupra constituţiei, arată că gadoliniul este un element cu preferinţă pentru număr de coordinaţie mare, în special 8, dar nu în toate cazurile concrete există asemănări structurale cu analogi ai vecinilor săi.

4.3.12. TERBIUL

Valenţe : 3, 4

65 Tb

Coordinanţe : 6—12

Terbiul metalic are structura hexagonal compactă, dar cîteva aliaje ale sale cu un raport atomic 1 : 1 au structură de CsCl, ca de pildă :

TbM : M = Ag, Au [564, 860], Cu [565, 860, 1706], Mg [1666, 1706], Zn [565, 1706], Cd [563, 1706], Hg, Tl [1706]

Terbiul formează şi cîteva aliaje de alte tipuri :

— tipul $MoSi_2$ (p. 135) pentru $TbAg_2$ şi $TbAu_2$ [863]

— tipul AlB_2 (p. 254) pentru $TbGa_2$ [3197], TbSiCu, $TbSi_{1,33}Cu_{0,67}$ ($Tb_3Si_4Cu_2$) şi TbGeCu, $TbGe_{1,33}Cu_{0,67}$ ($Tb_3Ge_4Cu_2$) [2485]

Combinaţiile terbiului cu simetrie *cubică*, de tip CaF_2, sînt fluorura dublă — şi soluţiile solide cu CaF_2 ale acesteia — oxofluorura şi oxidul : $NaTbF_4$ [2556, 2989], TbOF [1404, 2974, 2979, 3281] Tb_2O_3 [2557].

Soluţii solide cu aceeaşi reţea mai sînt :

CaF_2—Tb_2O_3, CaF_2—TbOF, CaF_2—TbF_3 [151].

În preajma punctului de topire are reţea de tip CaF_2 şi compusul Tb_3NbO_7 [666, 3000]. Probabil că şi compusul $Tb_2Pb_2O_7$ [2810] este cu reţea (defectă, cu goluri anionice) de tip CaF_2.

Aranjamentul *antiprismatic* îl cunoaşte fluorura terbiului tetravalent TbF_4 [733] ca şi, se pare, clorura hexahidratului, $[(H_2O)_6TbCl_2]Cl$ [1447].

Reţeaua *PbFCl* este proprie oxoclorurii, oxobromurii, tiofluorurii şi unor calcogenuri cu P, As şi Sb : TbOCl [1950, 3279], TbOBr [1950], TbSF [739], TbXY : X = S, Se, Te, Y = P, As, Sb [1403].

Dodecaedrul ca formă de octacoordinare pentru terbiu îi revine acestui element în mai multe tipuri de structură. Astfel reţeaua *zirconului* se cunoaşte pentru fosfat, arseniat, vanadat, cromat(V) : $TbEO_4$: E = = P, As, V [2693], Cr [2694].

Tipul de structură al *scheelitei* sau al unor forme înrudite cu acesta, îl au mulţi compuşi :

$TbEO_4$: E = Nb [1958], Ta [2505]

$Tb_2(EO_4)_3$: E = Mo [2160], W [3]

$MTb(MoO_4)_2$: M = Li, Na [2051], K [1608, 2051, 2851], Rb [2051, 2052, 2583], Cs [3084]

$MTb(WO_4)_2$: M = Li [1610] (de tip wolframită — $FeWO_4$) [1744], K [1609, 2851], Rb, Cs [2849]

Constituţia *fosfurii de toriu* o au cîteva calcogenuri de terbiu, binare şi ternare, Tb_2S_3 [981, 2406] (s-ar putea ca formula de coordinare să fie analoagă sulfurii de gadoliniu, $Tb^{[7]}Tb^{[8]}S_3^{[5]}$)

MTb_2S_4 : M = Sr, Ba [2263], Ca [981], $SrTb_2Se_4$ [2263], Tb_2S_{3-4} [981], Tb_3Te_4 [982], $LnTb_2S_4$: Ln = Sm, Eu, Yb [2998], $AgTb_5S_8$ [189].

Scanned with OKEN Scanner

Compusul $EuTb_2Se_4$ nu este de tip Th_3P_4 [2840] dar în sistemele $Tb_2X_3 - UX : X = S, Se, Te$ [765] există domenii restrînse pentru rețeaua de acest tip.

Se cunosc compuși de terbiu cu structură de *granat* :

$Tb_3Al_2(AlO_4)_3$ [369, 1257]

$Tb_3Ga_2(GaO_4)_3$ [477]

$Tb_3Fe_2(FeO_4)_3$ [207, 554]

$Tb_3Te_2(LiO_4)_3$ [1538]

$Na_2TbMg_2(VO_4)_3$ [2507]

$Na_{1,5}Tb_{1,5}Cr_2(GeO_4)_3$ [2021]

$Y_{3-x}Tb_xAl_2(AlO_4)_3 : x = 0,25$ [103], $x = 0,05$ [104]

$Tb_4(SiO_4)_3$ [369]

ca și alte soluții solide [207].

Dihidratul fosfatului de terbiu este probabil cu structură de gips $TbPO_4 \cdot 2H_2O$ [2133].

Terbiu octacoordinat se află și în compusul $TbFe_3B_4O_{12}$ [1511].

Datorită lucrărilor lui J. L. Hoard și colaboratorilor săi cunoaștem azi forma de complexare a acidului etilen-diamino-tetraacetic, hexadentat cu terbiu care coordinează și doi moli de apă, realizînd simetria dodecaedrică în compusul

$Tb[EDTA]M \cdot 8H_2O : M = Na, K, NH_4$ [1332, 1335].

Cu structură dodecaedrică se descriu două săruri hidratate de terbiu cu acidul glicolic (hidroxi-acetic) :

$[Tb(HO-CH_2-COO)(O-CH_2-COO)H_2O] \cdot H_2O$ [1180]

$Tb(OOC-CH_2-OH)_3 \cdot 2H_2O$ [1181]

această sare din urmă fiind formată din specii cationice și anionice cu terbiu octacoordinat :

$[(H_2O)_4Tb(OOC-CH_2OH)_2]^{\oplus}[Tb(OOC-CH_2-OH)_4]^{\ominus}$.

Structura *tribromurii de plutoniu* o au fluorura și clorura anhidră TbF_3 [3302], $TbCl_3$ [998].

Rețeaua *piroclorului* o au titanatul, zirconatul, stanatul și platinatul(IV) :

$Tb_2M_2O_7 : M = Ti, Zr$ [2551], Ti [430, 1618], Sn [432], Pt [1353].

Platinatul se formează la 800—1600°C sub presiune de 20—65 kilobari.

Cu rețea de tip piroclor se descriu și compușii Tb_3TaO_7 (Tb_2TbTaO_7) [2505] și Tb_3SbO_7 (Tb_2TbSbO_7) [2151].

Dintre complecșii de terbiu cu liganzi monodentați, octacoordinanță poate exista în compuși ca :

$(H_2O)_2Tb[ON(C_2H_5)_3]_6[Cr(NCS)_6]$ [2278]

$\{[NO_3]_2Tb[OE(C_6H_5)_3]_4\}NO_3 : E = P$ [721], As [722]

$Tb[OC(NHCH_2)_2CH_2]_3(ClO_4)_3$ [503]

$Tb[OC(CH_2)_3N(CH_3)]_3(ClO_4)_3$ [2163]

$Tb[OS(CH_2)_4]_{7,5}(ClO_4)_3$ [3316]

$Tb[OSe(CH_3)_2]_8(ClO_4)_3$ [2229]

Chelaţi cu patru inele tetraatomice formează carbonatul şi dietilditiocarbamatul în compuşii $Na_5[Tb(CO_3)_4]$ [1025], $Tb[SSC-N(C_2H_5)_2]_4[N(C_2H_5)_4]$ [455, 456, 458].

Sarea acidului propionic dihidratată ar putea avea structura :

$(H_2O)_2Tb[OOC-CH_2-CH_3]_3$ [1811].

Chelaţi cu inele pentaatomice se formează cu γ-izopropiltropolona în stare polimeră şi tetratropolonato-terbiatul de sodiu :

$\{Tb[\gamma\text{-iT}]_3\}_n$ [2111]; $Tb[T]_4Na$ [2114].

S-au preparat şi săruri cu etilendiamină ca ligand :

$Tb[en]_4X_3$: X = Cl, Br, NO_3, ClO_4 [1001].

Tris-chelaţii β-dicetonelor cristalizează cu cîte un mol de ligand bidentat neutru. Acesta este necesar pentru completarea coordinanţei la 8 (fără acest ligand ar fi în stare polimeră) [2412] :

[L—L]Tb[acac]$_3$: [L—L] = [dipy], [ophen] [1641, 1975],

[ophen]Tb[dbm]$_3$ [1976], [ophen]Tb[Ttfac]$_3$ [227].

Doi moli de ligand monodentat pot substitui un mol de chelat :

$(H_2O)_2Tb[Ttfac]_3$ [1799]

$[ONO_2][(C_6H_5)_3PO]_2Tb[Ttfac]_2$ [1975].

Chelatul hexafluoro-acetilacetonei cristalizează cu 2 moli apă şi formează un chelat mixt cu trifluoroacetatul :

$(H_2O)_2Tb[hfacac]_3$ [2480]

$(H_2O)_2[F_3CCOO]Tb[hfacac]_2$ [2480].

Săruri ale tetrakis-chelaţilor terbiului se cunosc de la unele β-dicetone, ca :

$Tb[hfacac]_4X$: X = $[NH_4]$ [2480], [pyH] [1975, 2480],

Cs [745], $[HN(C_2H_5)_3]$, $[2,6\text{-}(CH_3)_2pyH]$ şi $[2,4,6\text{-}(CH_3)_3pyH]$ [1975]

$Tb[tftmacac]_4Na$ [254];

[dipy]Tb[hmacac]$_3$ [2715]

[ophen]Tb[hmacac]$_3$ [2715]

$Tb[Ttfac]_4X$: X = [pip] [3271], $[HN(C_2H_5)_3]$ [1975]

$Tb[RR'pdn]_4[pip]$: R = $-CH_3$, $-C_6H_5$, R' = $-C_6H_5$, două forme = α şi β [604], R = R' = [ti] [227]

$Tb[Ttfac]_4X$: X = [pyH] [1975], $[2,4,6\text{-}(CH_3)_3pyH]$ [227]

Din studii spectroscopice asupra acestor tetrakis-chelaţi, rezultă că cei 8 atomi de oxigen implicaţi în legături cu metalul sînt perfect echivalenţi ceea ce pledează pentru coordinare antiprismatică tetragonală [1975].

Mulţimea de complecşi de acest fel, preparaţi şi studiaţi, trădează marele interes ce îl prezintă din punct de vedere al spectroscopiei de emisie ca soluţii cu proprietăţi *laser*, proprietăţi mult mai caracteristice pentru europiu şi terbiu decît pentru gadoliniu, cauzate fără îndoială de posibilitatea de a-şi modifica gradul de oxidare 3.

În soluţie există cu siguranţă specii de complecşi ai terbiului în care acesta este octacoordinat. Cu mare probabilitate, bis-nitrilotriacetatul şi tetrakis-picolinatul sînt specii octacoordinate, ale căror constante de stabilitate s-au determinat

$Tb[NTA]_2^{3\ominus}$ [2040]

$Tb[o\text{-}OOCC_5H_4N]_4^{\ominus}$ [2388]

Complecşii cu stereoizomeri ai acidului tartric [1877] sînt probabil şi ei octacoordinaţi, moleculele de apă fixîndu-se în numărul cerut de cation pînă la acest număr de coordinaţie completînd poziţiile lăsate libere de către ligand.

Inele heptaatomice s-ar realiza dacă complexul cationic al terbiului cu 2,2′-dipiridil-1,1′-dioxid, ar fi specie monomeră, în perclorat :

$Tb[(O)_2dipy]_4(ClO_4)_3$ [2026]

Terbiul, ca element aparte din seria lantanidelor, are ca şi celelalte elemente vecine, predilecţie pentru octacoordinanţă. Proprietăţile sale specifice, sînt legate de posibilitatea pe care o are de a se oxida pînă la starea tetravalentă, în care se cunoaşte structura fluorurii sale. Deşi trivalent în chelaţii săi, cel de al 8-lea electron $4f$ generează proprietăţi spectral asemănătoare cu golul unui electron $4f$ din europiul trivalent, faţă de configuraţia stabilă $4f^7$.

4.3.13. DISPROSIUL

Valenţă : 3

66 Dy

Coordinanţe : 6—12

Metalul cristalizează în sistemul hexagonal-compact. Dintre aliajele sale, în raport atomic 1 : 1, cu reţea de *CsCl*, sînt cunoscute următoarele :

DyM : M = Ag, Au [564, 860], Cu [565, 860], Mg [1666, 1706], Zn [565, 1706], Cd [563, 1706], Hg [1706], Rh [862]

Se cunosc aliaje în care se întîlneşte coordinanţa 8 :

— de tip $MoSi_2$ (p. 135) $DyAg_2$ şi $DyAu_2$ [154];

— de tip FeB (p. 169) : DyNi ($N.C._{Ni} = 6 + 2$) şi DyPt ($N.C._{Pt} = 6 + 2$) [154];

— de tip $CuAl_2$ (p. 157 — 158): $DyGa_2$ [3197],

DySiCu și $DySi_{1,33}Cu_{0,67}$ (= $Dy_3Si_4Cu_2$) [2485],

DyGeCu și $DyGe_{1,33}Cu_{0,67}$ (= $Dy_3Ge_4Cu_2$) [2485].

Compușii de disprosiu de tip CaF_2, unii cu defecte de rețea, sînt: $NaDyF_4$ [2556, 2989]; $M^{II}Dy_4Mo_2MO_{16}$: M = Mo, W, M^{II} = Ca, Cd [932]; Dy_2O_3 [2557]; Dy_2TiO_5 [2354, 2421]; Dy_3NbO_7 [666, 3000], $Dy_2Pb_2^{IV}O_7$ [2810].

Se cunosc și soluții solide DyF_3—CaF_2, cu goluri anionice [248, 2556].

Aranjament *antiprismatic deformat* probabil că se găsește în clorura hexahidratată, în bis-oxalatul trihidratat și în perclorat, complexat cu 4-metil-piridin-1-oxid:

$[(H_2O)_6DyCl_2]Cl$ [1447]

$Dy(C_2O_4)(HC_2O_4)\cdot 3H_2O$ [2878]

$Dy[4\text{-}CH_3C_5H_4NO]_8(ClO_4)_3$ [1269]

Rețeaua *PbFCl* o au compușii: DyOCl [1950, 3279], DyOBr [1950], DySF [739], DyXY: X = S, Se, Te; Y = P, As, Sb [1403].

Forma *dodecaedrică* de coordinare este cea obișnuită și se află în structuri diferite. Rețeaua *zirconului* îi revine fosfatului, arseniatului, vanadatului și cromatului(V): $DyEO_4$: E = P, As, V [2693], V [1056], Cr^V [2694].

Scheelita, ca tip de rețea, se cunoaște pentru fluorura dublă cu litiu și molibdații și wolframații dubli cu metal alcalin (uneori cu rețea deformată):

$DyLiF_4$ [3098], $MDy(MoO_4)_2$: M = Li [2051], Na [2051, 2053], K [1808, 2051, 2851], Rb [2051, 2052, 2583], Cs [3084]; $MDy(WO_4)_2$: M = Li [1610] (de tip wolframită $FeWO_4$) [1744], Na [2053], K [1609, 2851] Rb, Cs [2849].

Variante deformate ale acestei rețele mai îmbracă niobatul, tantalatul, molibdatul și wolframatul:

$DyEO_4$: E = Nb [1120, 1636, 1958], Ta [2505]

$Dy_2(EO_4)_3$: E = Mo [2160], W [3]

Structura gipsului o are probabil dihidratul ortofosfatului de disprosiu: $DyPO_4\cdot 2H_2O$ [2133].

Structura *fosfurii de toriu* revine unor calcogenuri:

Dy_2S_3 [2406, 3075], Dy_2S_{3-n} și Dy_2Se_{3-n} [981], Dy_3Te_4—Dy_2Te_3 [982], $AgDy_5S_8$ [189].

MDy_2S_4: M = Mg, Ca, Sr, Ba, Mn [980], Sr [2600], Sr, Ba [2263]; Sm, Eu, Yb [2998]

MDy_2Se_4: M = Sr, Ba [2263], Eu^{II} [2840]

În sulfură coordinanța este de 7 (prismă trigonală+1) și de 8 (prismă trigonală+2) astfel că formularea coordinativă corespunzătoare este $Dy^{[8]}Dy^{[7]}S_3^{[5]}$ [2406].

S-au preparat unele soluţii solide cu aceeaşi structură :

$LnDyS_3$: Ln = La, Ce, Pr, Nd [3088, 3099]

Dy_2X_3-UX : X = S, Se, Te [765]

Granaţi cu disprosiu sînt cei de aluminiu, galiu, fier şi alţii :

$Dy_3Al_2(AlO_4)_3$ [369]

$Dy_3Ga_2(GaO_4)_3$ [477]

$Dy_3Fe_2(FeO_4)_3$ [554, 913, 2339]

$Dy_3Te_2(LiO_4)_3$ [1538]

$Na_2DyMg_2(VO_4)_3$ [2507]

$Na_{1,5}Dy_{1,5}Cr_2(GeO_4)_3$ [2021]

Structura de granat o au şi numeroase soluţii solide, ca de pildă :

$Y_{3-x}Dy_xAl_5O_{12}$ x = 0,25 [103], x = 0,05 [104]

$Gd_{3-x}Dy_xGa_5O_{12}$ [405]

$Dy_3Ga_xAl_{5-x}O_{12}$ [478]

$(Nd_{3-x}Dy_x)(Dy_yGa_{2-y})(GaO_4)_3$ [2933]

Ortosilicatul de disprosiu are aceeaşi reţea, $Dy_4[SiO_4]_3$ [369].

Un uranat complex conţine disprosiul (şi bariul) cu coordinanţa 8 : $Ba_3Fe_{2-x}Dy_xUO_9$; $0 \leqslant x \leqslant 1,6$ [1179].

Coordinare *dodecaedrică* s-a semnalat pentru acest element şi în complecşi izolaţi, cum sînt unii hidraţi ai sărurilor de disprosiu cu acidul glicolic (hidroxi-acetic) :

$[Dy(HO-CH_2-COO)(O-CH_2-COO)H_2O] \cdot H_2O$ [1180]

$Dy(HO-CH_2-COO)_3 \cdot 2H_2O$ [1181]

Această din urmă sare constă din complecşi cationici şi anionici, ambele specii conţinînd disprosiul coordinat dodecaedric :

$[Dy(HO-CH_2-COO)_4]^{\ominus}[Dy(HO-CH_2-COO)_2(H_2O)_4]^{\oplus}$ [1181]

Etilendiaminotetraacetatul cu 2 moli de apă coordinează disprosiul dodecaedric, $(H_2O)_2Dy[EDTA]^{\ominus}$ [1332, 1335].

Reţeaua trifluorurii de disprosiu are o simetrie de $PuBr_3$, DyF_3 [3302].

Ca şi alte lantanide, disprosiul are unii compuşi alcătuiţi după tipul *piroclorului* :

$Dy_2E_2O_7$: E = Ti [344, 430, 1618, 2427, 2551] ; Zr [2551], Ge [2735], Sn [432], Pt [1353]

Pe lîngă temperaturi înalte (800—1600°C) formarea platinatului necesită presiune înaltă (20—60 kbari).

Reţea de piroclor au unii compuşi ai disprosiului de alte compoziţii, ca de pildă :

Dy_3TaO_7 (=Dy_2DyTaO_7) [2505]

$(Dy_3SbO_7$ (=Dy_2DySbO_7) [2151]

Dy_2FeSbO_7 [430]

Disprosiu octacoordinat s-a semnalat a fi conținut într-un tetraborat : $DyFe_3B_4O_{12}$ [1511].

Complecșii disprosiului se arată a fi cu numere de coordinație mari, de cele mai multe ori 8. Opt liganzi monodentați se coordinează la disprosiu, în complecșii :

$Dy[OC(NHCH_2)_2CH_2]_8(ClO_4)_3$ [503], $Dy[OSe(CH_3)_2]_8(ClO_4)_3$ [2229],

$(H_2O)_2Dy[O-N(C_2H_5)_3]_6[Cr(NCS)_6]$ [2278]

dar la acest metal se pot coordina și mai puțini liganzi ca în compușii :

$Dy[OS(CH_2)_4]_{7,5}(ClO_4)_3$ [3316]

$Dy[OC(CH_2)_3NCH_3]_7(ClO_4)_3$ [2163]

Compușii preparați cu γ-butirolactamă conțin 3 moli de ligand, dacă anionul este azotatul, disprosiul fiind probabil hepta- sau nonacoordinat după numărul de anioni de azotat legați chelatic, 2 sau 3 :

$[NO_3]_nDy[OC(CH_2)_3NH]_3(NO_3)_m$: m = 0, n = 3 sau m = 1, n = 2 [2010, 2025].

Trifenil-fosfinoxidul și trifenil-arsinoxidul, pe lîngă asemenea stoechiometrii, formează complecși cu 4 moli de ligand, cu N.C. = 8. Moleculele de solvent etanol, sau acetonă, se reține în proporție de un mol însă acesta nu este coordinat la metal :

$[NO_3]_2Dy[OP(C_6H_5)_3]_4NO_3$ [721]

$[NO_3]_2Dy[OAs(C_6H_5)_3]_4NO_3$ [722]

Tris-valeratul dihidratat conține disprosiul probabil tot octacoordinat : $(H_2O)_2Dy[OOC-(CH_2)_3-CH_3]_3$ [1736] dar nu este exclusă posibilitatea legării anionilor prin punți într-un polimer.

Tetrakis-chelați cu inele tetraatomice formează anionii carbonat, dietil-ditiocarbamat și, probabil, cloroacetatul :

$Dy[CO_3]_4Na_5$ [1025], $Dy[SSC-N(C_2H_5)_2]_4[N(C_2H_5)_4]$ [455, 456, 458],

$Dy[OOC-CH_2Cl]_4[H_2N=C(NH_2)_2]$ [85].

Acizii monoclor-, diclor- și tricloracetic formează săruri cu un mol de 1,10-fenantrolină care completează numărul de coordinație la 8 :

$[ophen]Dy[OOCCH_{3-n}Cl_n]_3$: n = 1, 2, 3 [85, 2843, 2844].

Unii derivați ai 1,10-fenantrolinei și ai 2,2′-dipiridilului se comportă similar :

$[L]Dy[OOCCH_{3-n}Cl_n]_3$: n = 1, 2, 3 ; L = [5-NO_2-ophen], [dmophen], [4,4′-dphdipy] [85], [dphophen] [85, 2844]

Cristalizarea cu 2,2′-dipiridil implică uneori reținere de apă :

$[dipy]Dy[OOCCH_{3-n}Cl_n]_3 \cdot mH_2O$: n = 1, m = 0 [85, 2550], n = 2 m = 1 și n = 3 m = 2 [85, 2844]

În tetrakis-chelatul de disprosiu tropolonatul formează sarea de sodiu $Dy[T]_4Na$ [2114].

Patru inele pentaatomice se formează în jurul disprosiului și în alți compuși cum sînt :

$Dy(en)_4X_3$: X = Cl, Br, NO_3, ClO_4 [1001]

$Dy[ophen]_4(ClO_4)_3$ [1165] și [ophen]Dy[cupferon]$_3$ [2370].

S-au preparat și unii chelați β-dicetonici ai acestui element, cu acetil-acetonă, trifluoro-acetil-pivaloil-metan, dipivaloil-metan, tenoil-trifluoro-acetonă, benzoil-trifluoro-acetonă și cu hexafluoro-acetil-acetonă :

$(H_2O)_2Dy[acac]_3R$: R = 0,5 $[O(CH_2)_2O]$, [py], [3-NO_2−py] și [4-CH_3−py], [2481]

acest chelat în stare anhidră fiind polimer [2412] :

Dy[tftmacac]$_4$Na [254],

[L]Dy[hmacac]$_3$: L = [dipy], [ophen] [2715]

$(H_2O)_2Dy[Ttfac]_3$ [1799]

Dy[btfac]$_4$[pip] [3271]

$(H_2O)_2Dy[hfacac]_3$ [2480]

$(H_2O)_2[F_3CCOO]Dy[hfacac]_2$ [2480], Dy[hfacac]$_4$R : R = [NH_4], [pyH] [2480], [$NH(C_2H_5)_3$] [1975].

În soluție s-au caracterizat, prin constante de stabilitate, complecșii cu nitrilotriacetat și cu picolinat, octacoordinanță revenind pentru speciile anionice :

$Dy[NTA]_2^{3\ominus}$ [2040], $Dy[\alpha\text{-}OOCpy]_4^{\ominus}$ [2388].

Inele heptaatomice se închid probabil (dacă complexul cationic este monomer) în percloratul de disprosiu complexat cu 4 moli de 2,2′-dipiridil-1,1′-dioxid :

$Dy[(O)_2dipy]_4(ClO_4)_3$ [1972].

Deși e caracterizat prin mai puține lucrări, disprosiul manifestă o evidentă preferință pentru numărul de coordinație 8.

4.3.14. HOLMIUL

Valență : 3

67 Ho

Coordinanțe : 6—12

Ca element holmiul își asumă coordinanța 12, în structură hexagonal compactă. Cîteva din aliajele sale binare, în raport atomic de 1 : 1 au o rețea de *CsCl* :

HoM : M= Ag, Au, [564, 860], Cu[565, 860, 1706],

Mg [1666, 1706], Zn [565, 1706], Cd [563, 1706],

Hg [1706], Tl [1706, 2091], In [2091]

Se cunosc şi cîteva aliaje de alt tip ce implică octacoordinanţă la holmiu şi anume:

— de tip $MoSi_2$ (p. 135): $HoAg_2$ şi $HoAu_2$ [863]

— de tip AlB_2 (p. 254): $HoGa_2$ [3197], HoAlGa [861],

$HoSi_{1,33}Cu_{0,67}$ ($=Ho_3Si_4Cu_2$) [2485],

HoGeCu şi $HoGe_{1,33}Cu_{0,67}$ ($=Ho_3Ge_4Cu_2$) [2485]

Combinaţiile holmiului cu reţea *cubică de tip* CaF_2, sînt fluorura dublă cu sodiu, oxidul (cu goluri anionice) şi, probabil, oxidul mixt cu Pb(IV):

$NaHoF_4$ [2556, 2989], Ho_2O_3 [2557], $Ho_2Pb_2O_7$ [2810].

Fluorura poate forma soluţii solide cu CaF_2 [248, 2556]. Oxofluorura de holmiu conţine anionii cu totul dezordonat în reţeaua fluorurii de calciu, HoOF [2974, 2979, 3281].

Oxizi de compoziţie ceva mai complicată, cu reţeaua fluorinei, sînt:

$MHo_4Mo_3O_{16}$: M = Ca, Cd [932], $MHo_4Mo_2WO_{16}$: M = Ca, Cd [932].

Coordinare *antiprismatică*, puternic deformată, s-a stabilit pentru tris-acetil-acetonatul, trihidratat, $(H_2O)_2Ho[acac]_3H_2O$ [117]. Din acest compus, un mol de apă se pierde uşor iar ceilalţi doi pot fi înlocuiţi cu 2 moli de alcool, HOR, fără a se schimba parametrii reţelei cristaline. Aceeaşi simetrie antiprismatică i se atribuie triclorurii hexahidratate, $[(H_2O)_6HoCl_2]Cl$ [1447].

Aranjamentul *antiprismatic+1* se întîlneşte pentru compuşii:

HoOCl [1950, 3279], HoOBr [1950], HoSF [739], HoXY : X = S, Se, Te; Y = P, As, Sb [1403].

Dodecaedrul ca formă de coordinare pentru holmiu este întîlnit în mai multe structuri. Reţeaua de *zircon* revine fosfatului, arseniatului, vanadatului şi cromatului(V):

$HoEO_4$: E = P, As, V [2693], Cr [2694]

Aranjamentul de *scheelită* (uneori în forme distorsionate) este propriu fluorurii duble cu litiu, niobatului, tantalatului, ca şi în săruri duble cu metale alcaline, ale molibdaţilor şi wolframaţilor:

$HoLiF_4$ [3098], $HoEO_4$: E = Nb [1958], Ta [2505].

$MHo(MoO_4)_2$: M = Li [2051], Na [2051, 2053], K [1608, 2051, 2851], Rb [2051, 2052, 2583], Cs [3084]

$MHo(WO_4)_2$: M = Li [1610], (de tip wolframit, $FeWO_4$) [1744], Na [2053], K [1609, 2851], Rb, Cs [2849]

O reţea similară are wolframatul de holmiu dar conţine o treime de goluri dodecaedrice neocupate, $Ho_2(WO_4)_3$ [3].

Unele calcogenuri sînt de tip Th_3P_4 ca de pildă:

MHo_2S_4 : M = Ca (la $t > 900°C$) [2262], Sr, Ba [2263], Yb [2998], $EuHo_2Se_4$ [2840]

Scanned with OKEN Scanner

Aceeaşi structură cu goluri dodecaedrice neocupate o au sulfura şi seleniura dacă se formează la temperatură şi presiune ridicată : Ho_2X_3 : X = S [875, 3075], Se [875].

S-au studiat şi unele soluţii solide de acest tip :

$LnHoS_3$: Ln = La, Ce, Pr, Nd [3088, 3099]

Ho_2X_3-UX : X = S, Se, Te [765]

Reţeaua *granatului* este proprie pentru pentagalatul de triholmiu sau mai degrabă, trigalat de digaliu şi triholmiu :

$Ho_3Ga_2(GaO_4)_3$ [477]

analogii de aluminiu şi fer(III) fiind şi ei obţinuţi :

$Ho_3E_2(EO_4)_3$: E = Al [369, 1257], Fe [554]

S-au studiat şi următorii granaţi de holmiu :

$Ho_3Te_2(LiO_4)_3$ [1538]

$Na_2HoMg_2(VO_4)_3$ [2507]

$Na_{1,5}Ho_{1,5}Cr_2(GeO_4)_3$ [2021]

$Y_{3-x}Ho_xAl_2(AlO_4)_3$: $x = 0,25$ [103]; $x = 0,05$ [104]

$[Nd_{3-x}Ho_x][Ho_yGa_{2-y}](GaO_4)_3$ [2933]

Ortosilicatul de holmiu are de asemenea, o reţea de tip granat, $Ho_4(SiO_4)_3$ [369].

Alături de bariu, coordinare dodecaedrică are holmiul într-un uranat de compoziţie variabilă : $Ba_3Fe^{III}_{2-x}Ho_xUO_9 : 0 \leqslant x \leqslant 1,60$ [1179].

Coordinare dodecaedrică s-a găsit în unii dintre chelaţii ce-i formează cu liganzii organici, ca acidul glicolic sau acetil-acetona în hidraţii : $[Ho(HO-CH_2-COO)(O-CH_2-COO)H_2O]H_2O$ [1180] şi $[HO(HO-CH_2-COO)_3].2H_2O$, alcătuit din complecşi dodecaedrici cationici şi anionici : $[Ho(HO-CH_2-COO)_4]^{\ominus}$ $[Ho(HO-CH_2-COO)_2(H_2O)_4]^{\oplus}$ [1181], iar în tris-chelatul cu acetil-acetona $\{(H_2O)_2Ho[acac]_3\}.2H_2O$ [116], 3 din cele 4 muchii *m* ale poliedrului de complexare s-au găsit incluse în inele (v. p. 172).

Un complex dodecaedric formează acidul etilen-diamino-tetraacetic cu doi moli de apă coordinaţi şi ei la holmiu : $(H_2O)_2Ho[EDTA]^{\ominus}$ [1332, 1335].

Structura *tribromurii de plutoniu* o are trifluoruia : HoF_3 [3302].

Titanatul, zirconatul, germanatul, stanatul şi platinatul(IV) de holmiu sînt cu structură de *piroclor* :

$Ho_2M_2O_7$: M = Ti, Zr [2551], Ti [430, 1618], Ge [2735], Sn [432], Pt [1353]

Platinatul se poate obţine numai la presiune mare (20—60 kilobari) prin încălzire (800—1600°C). Cu aceeaşi reţea sînt şi compuşii :

$HoYTi_2O_7$ [1618], Ho_3TaO_7 (Ho_2HoTaO_7) [2505], Ho_3SbO_7 (Ho_2HoSbO_7) [2151].

Holmiu octacoordinat s-a recunoscut într-un tetraborat:

$HoFe_3B_4O_{12}$ [1511].

În privința combinațiilor complexe se poate constata că acest element — făcînd parte din lantanidele mai grele — are compuși în număr mai mare cu coordinanță mai mică de 8 decît elementele din prima jumătate a seriei. Astfel, dimetilsulfoxidul se fixează în proporție de 3 moli în loc de 4, la azotatul său.

Conductibilități molare, în acetonă, acetonitril, dimetil-formamidă și chiar în dimetil-sulfoxid, pledează pentru coordinanța 7 întrucît electrolitul este format dintr-un raport de cationi la anioni de 1 : 1 [2438]: $[ONO_2]_2Ho[OS(CH_3)_2]_3NO_3$.

Fosfatul de tributil $OP[O(CH_2)_3—CH_3]_3$ se comportă asemănător față de azotat, se coordinează 3 moli. Numărul de coordinație după rezonanța magnetică nucleară ^{31}P, ar fi 6 sau 7 dar spectrul Raman exclude coordinanța 6, pledînd pentru N.C. = 7 sau 8.

Coordinanța 7 pare să revină holmiului în perclorat complexat cu N-metil-γ-butirolactamă:

$Ho[OC(CH_2)_3NCH_3]_7(ClO_4)_3$ [2163]

Dimpotrivă, trifenil-fosfinoxidul și trifenil-arsin oxidul formează complecși octacoordinați:

$[NO_3)_2Ho[OP(C_6H_5)_3]_4NO_3$ [721]

$[NO_3]_2Ho[OAs(C_6H_5)_3]_4NO_3$ [722]

Acești complecși pot reține un mol de solvent, etanol sau acetonă, dar acesta nu este legat de cationul metalic.

Mai puțin clară este coordinanța holmiului în tetrametilen-sulfoxid, $Ho[OS(CH_2)_4]_{7,5}(ClO_4)_3$ [3316].

Alți complecși cu octacoordinanță evidentă pentru holmiu, sînt:

$Ho[OC(NHCH_2)_2]_8X_3 : X = Cl, NO_3$ [2725];

$Ho[OC(NHCH_2)_2CH_2]_8(ClO_4)_3$ [503];

$Ho[OSe(CH_3)_2]_8(ClO_4)_3$ [2229];

$(H_2O)_2Ho[ON(C_2H_5)_3]_6[Cr(NCS)_6]$ [2278].

Ureea formează un aduct cu triclorura de holmiu de care se fixează în proporție de 4 moli. Dacă acest aduct este un electrolit 1 : 1 — ca și cei ai primelor lantanide — atunci holmiul este conținut la coordinanța 8:

$\{[(H_2C)_2SO]_6HoCl_2\}Cl$ [676].

Hexacloroholmiatul trisodic fiind polimer ar putea avea holmiul octacoordinat

$$\ldots(HoCl_4)Cl_2(HoCl_4)Cl_2\ldots \quad [1649]$$
$$Na_3 \qquad Na_3$$

Săruri complexe cu inele chelatice tetraatomice se cunosc cu carbonat, dietilditiocarbamat și probabil cu valerianat:

$Na_5[Ho(CO_3)_4]$ [1025], $Na_5[Ho(CO_3)_4]9H_2O$ [1024],

$Ho[SSCN(C_2H_5)_2]_4[N(C_2H_5)_4]$ [455, 456, 458],

$(H_2O)_2Ho[OOC(CH_2)_3CH_3]_3$ [1736]

Tropolona şi γ-izopropiltropolona formează următorii chelaţi cu inele pentaatomice:

$Ho[T]_4Na$ [2114], $Ho[\gamma\text{-}iT]_3H_2O$ [2111],

acesta din urmă fiind polimer, coordinanţa este probabil 8.

Etilendiamina poate forma tetrakis-chelaţi cu inele pentaatomice în complecşii:

$Ho[en]_4X_3$: X = Cl, Br, NO_3, ClO_4 [1001]

Complecşii β-dicetonici, cu inele hexaatomice, conţin holmiul octacoordinat ceea ce se deduce din forma benzilor de absorbţie ale tranziţiilor hipersenzitive [1532]. Astfel de chelaţi, volatili, cărora li s-a putut aplica tehnica spectroscopiei de masă, sînt:

$Ho[tftmacac]_4M$: M = Na, Rb [1951], Li, Na, K, Rb, Cs [254]

Chelaţi analogi s-au putut obţine în număr de 15 şi de la celelalte lantanide.

Hexafluoro-acetil-acetona formează chelaţi cum sînt următorii:

$(H_2O)_2Ho[hfacac]_3$ şi $(H_2O)_2[F_3CCOO]Ho[hfacac]_2$ [2480],

$Ho[hfacac]_4R$: R = $[NH_4]$, [pyH] [2480], $[NH(C_2H_5)_3]$ [1975]

Acetil-acetonatul de holmiu anhidru pare să fie polimer [2412], astfel că coordinanţa 7 sau 8 este probabilă. Dihidratul acestuia însă reţine în reţea dioxan sau piridină:

$(H_2O)_2Ho[acac]_3X$: X = 0,5 $O(CH_2CH_2)_2O$, py [2481]

Tenoil-trifluoro-acetona formează un tris-chelat cu mai multă apă $(H_2O)_2Ho[Ttfac]_4.0{,}5H_2O$ [1799] dar dipivaloil-metanul reţine în tris-chelat numai un mol de ligand bidentat $[L]Ho[hmacac]_3$: L = [dipy], [ophen] [2715].

Studiile în soluţie asupra coordinanţei 8 a holmiului se bazează pe date spectrale, care arată că predomină specii $Ho(OH_2)_8^{3\oplus}$ iar în soluţii de concentraţie mai mare în clorură apar cloro-complecşi [1533], ca de pildă $[(H_2O)_6HoCl_2]^{\oplus}$. S-au determinat constantele de stabilitate ale unor complecşi cu acidul nitrilotriacetic în raport de 1 : 1 şi de 1 : 2, iar cu acidul picolinic în raport de la 1 : 1 la 1 : 4. Holmiul este probabil octacoordinat în bis-nitrilotriacetat şi în tetrakis-picolinat: $Ho[NTA]_2^{3\ominus}$ [2040], $Ho[o\text{-}OOCC_5H_4N]_4^{\ominus}$ [2388].

Percloratul de holmiu complexat cu 2,2′-dipiridil-1,1′-dioxid, dacă are cationul monomer, are structura: $Ho[(O)_2dipy]_4(ClO_4)_3$ [1972].

Concluzia care rezultă din datele cunoscute arată că holmiul, ca element lantanidic greu, manifestă o tendinţă vădită pentru octacoordinanţă dar aceasta este către limita sa superioară, în timp ce acelaşi număr de coordinaţie la lantanidele uşoare este adesea depăşit situîndu-se prin aceasta ca o limită inferioară pentru ele.

4.3.15. ERBIUL

Valenţă : 3

68 Er

Coordinanţe : 6—12

Metalul — ca element avînd structură hexagonal compactă — se aliază cu cîteva metale în raport atomic de 1 : 1 cu structură de CsCl :

ErM : M = Ag, Au [564, 860], Cu [860, 1706], Mg [1666, 1706], Zn [565, 1706], Cd [563, 1706], Hg [1706], In [2091], Tl [1706, 2091], Ir [862].

Aliaje cu coordinanţă înrudită sînt :

— de tip $MoSi_2$ (p. 135) : $ErAg_2$ şi $ErAu_2$ [863]

— de tip AlB_2 (p. 254) : $ErGa_2$ [3197], ErSiCu, $ErSi_{1,33}Cu_{0,67}$ (=$Er_3Si_4Cu_2$), $ErGe_{1,33}$ $Cu_{0,67}$ (=$Er_3Ge_4Cu_2$) [2485]

Structura *fluorinei* o au atît tetrafluoroerbiatul de sodiu, $NaErF_4$ [2556, 2984] cît şi soluţiile solide ale acestuia cu CaF_2 [248, 2556].

Aranjament cubic cu goluri de anioni, revenind metalului coordinanţa 6, îl are oxidul de erbiu, Er_2O_3 [2557].

Se cunosc unii compuşi de compoziţie mai complexă, cu aceeaşi structură :

$Er_2Pb_2O_7$ [2810], $M^{III}Er_4Mo_2MO_{16}$: M = Mo, W, M^{III} = Ca, Cd [932]

Reţeaua *PbFCl* este proprie compuşilor : ErOCl [1950, 3279], ErOBr [1950], ErXY : X = S, Se, Te; Y = P, As, Sb [1403].

Dioxalatul acid de erbiu trihidratat este descris cu erbiul coordinat *antiprismatic+1* $Er(C_2O_4)(HC_2O_4)3H_2O$ [2878].

Ftalocianina (FcH_2) dă o sare "acidă" similară Er(Fc)(FcH) [2034] care conţine foarte probabil erbiul într-un complex de tip sandwich în care 8 atomi de azot heterociclici sînt dispuşi antiprismatic în jurul generatorului de complex.

Simetrie aproximativ D_{4d} s-a găsit pentru $Er[4\text{-}CH_3C_5H_4NO]_8(ClO_4)_3$ [1269], dar fiind vorba de un poliedru deformat, i se poate atribui în egală măsură simetria dodecaedrică de coordinare.

Simetria *dodecaedrică* pentru coordinarea erbiului se cunoaşte în reţeaua *zirconului*, pentru :

$ErEO_4$: E = P, V [2265, 2693], As [2265], Cr [2694]

iar în reţeaua *scheelitei*, sau a acestei structuri deformate, pentru :

$ErLiF_4$ ($Er^{[8]}Li^{[4]}F_4^{[8]}$) [3098]

$ErEO_4$: E = Nb [1636, 1958], Ta [2505]

$MEr(MoO_4)_2$: M = Li [2051, 2851], Na [2051, 2053], K [1608, 2051], Rb [2051, 2052, 2583], Cs [3084]

$MEr(WO_4)_2$: M = Li [1610], (de tip wolframit $FeWO_4$) [1744], Na [2053], K [1609, 2851], Rb, Cs [2849]

Wolframatul de erbiu are o reţea de acelaşi tip dar cu o treime din golurile dodecaedrice neocupate, $Er_2[WO_4]_3$ [3].

Scanned with OKEN Scanner

Structura *fosfurii de toriu* o au unele sulfuri şi seleniuri:

$CaEr_2S_4$ [980, 2262]

dar se pare că numai forma obţinută la temperatură înaltă are această reţea [2262];

MEr_2S_4 : M = Mg, Mn [980], Sr, Ba [980, 2263]

MEr_2Se_4 : M = Sr, Ba [2263], Eu [2840]

S-au studiat cîteva sisteme în soluţii solide cu aceeaşi structură:

$LnErS_3$: Ln = La, Ce, Pr, Nd [3088, 3099]

Er_2X_3-UX : X = S, Se, Te [765]

Sulfura şi seleniura de erbiu se constituie în reţeaua Th_3P_4 numai la 60—80 kbari şi la 1800—2000°C:

Er_2S_3 şi Er_2Se_3 [875]

Reţeaua *granatului* o au aluminatul, galatul şi feratul de erbiu:

$Er_3Al_2(AlO_4)_3$ [369]

$Er_3Ga_2(GaO_4)_3$ [477]

$Er_3Fe_2(FeO_4)_3$ [554, 2339]

Alţi granaţi cu erbiu sînt:

$Er_3Te_2(LiO_4)_3$ [1538]

$Na_2ErMg_2(VO_4)_3$ [2507]

$Na_{1,5}Er_{1,5}Cr_2(GeO_4)_3$ [2021]

$Y_{3-x}Er_xAl_2(AlO_4)_3$: x=0,25 [103]

x=0,05 [104]

$[Nd_{3-x}Er_x][Er_yGa_{2-y}](GaO_4)_3$ [2933]

Ortosilicatul de erbiu are acelaşi tip de reţea $Er_4(SiO_4)_3$ [369] erbiul ocupînd şi goluri octaedrice în acest compus — ca şi toţi termenii seriei lantanidelor din a doua jumătate — ceea ce denotă tendinţa de creştere spre coordinanţe mai mici de la terbiu spre luteţiu.

Includerea erbiului în reţeaua unor granaţi de itriu şi aluminiu a făcut obiectul unor calcule de cîmp cristalin [1639].

Hidratul sulfatului dublu de erbiu şi sodiu are aceeaşi reţea ca şi ipsosul: $NaEr(SO_4)_2.H_2O$ [2133].

Uranatul complex de fier, erbiu şi bariu care este un sistem nestoechiometric, conţine erbiul şi bariul cu coordinanţă dodecaedrică:

$Ba_3Fe_{2-x}Er_xUO_9$: $0 \leq x \leq 1,6$ [1179]

Compuşi de erbiu cu liganzi organici de simetrie dodecaedrică sînt sărurile hidratate de erbiu cu acidul hidroxiacetic (glicolic):

$[Er(HO-CH_2-COO)(O-CH_2-COO)H_2O].H_2O$ [1180]

$[Er(HO-CH_2-COO)_3].2H_2O$ [1181]

această din urmă sare conținînd erbiul dodecaedric atît în anion cît și în cation de compoziție:

$[Er(HO-CH_2-COO)_4]^{\ominus}\,[Er(HO-CH_2-COO)_2(H_2O)_4]^{\oplus}$ [1181]

Determinări de structură detaliate arată că erbiul este complexat cu acidul etilendiaminotetraacetic și cu doi moli de apă în formă dodecaedrică: $6H_2O.M[Er(H_2O)_2EDTA]$: M = Na, K, NH_4 [1332, 1335].

Fluorura de erbiu este alcătuită din straturi după modelul *tribromurii de plutoniu*, ErF_3 [3302].

Se cunosc cîțiva compuși cu structură de *piroclor*:

$Er_2M_2O_7$: M = Ti [430, 1618], Ti, Zr [2551], Ge [1618, 2735], Sn [432], Pt [1353]

Pe lîngă temperatură înaltă (800—1600°C) platinatul necesită la formare și presiune (20—60 kilobari).

Rețea de *piroclor* au și compușii de alte compoziții, ca:

Er_3TaO_7 (= Er_2ErTaO_7) [2505]

Er_3SbO_7 (= Er_2ErSbO_7) [2151]

Er_2FeSbO_7 [430]

$Er_2(Ti_{1-x}Ge_x)_2O_7$: x = 0,2, 0,4, 0,7 [1618]

Acvocomplecșii de erbiu sînt obiectul unor studii din care rezultă că metalul este octacoordinat [1533]. Cationul hexaacvodihalogeno-erbiu este caracteristic atît stării solide cît și în soluție:

$[(H_2O)_6ErX_2]^{\oplus}$: X = Cl [392, 1903], I [392]

$[(H_2O)_6ErCl_2]Cl$ [1447]

Hexacloroerbiatul trisodic anhidru, fiind polimer, ar putea conține metalul octacoordinat $[Na_3ErCl_6)_n$ [1649].

Alți liganzi formează complecși octacoordinați. Printre ei γ-butirolactama se coordinează în proporție de 8 moli dacă anionul este percloratul:

$Er[OC(CH_2)_3NH]_8(ClO_4)_3$ [2011].

N-Metil-γ-butirolactama, în schimb, se coordinează numai în proporție de 7 moli

$Er[OC(CH_2)_3NCH_3]_7(ClO_4)_3$ [2163]

iar tetrametilen-sulfoxidul, între 7 și 8 moli:

$Er[OS(CH_2)_4]_{7,5}(ClO_4)_3$ [3316].

Percloratul mai formează complecși cu 8 moli de ligand, cum sînt:

$Er[OC(NHCH_2)_2CH_2]_8(ClO_4)_3$ [503] și $Er[OSe(CH_3)_2]_8(ClO_4)_3$ [2229]

iar clorura și hexatiocianato-cromatul(III), următorii:

$Er[OC(NHCH_2)_2]_8Cl_3$ [2725] și $(H_2O)_2Er[ON(C_2H_5)_3]_6[Cr(NCS)_6]$ [2278].

Scanned with OKEN Scanner

Azotatul, mai bazic, permite fixarea unui număr mai mic, şi anume 3 moli de γ-butirolactamă, fără a fi însă clară coordinanţa, întrucît nu se ştie cu exactitate cum este coordinat anionul:

$(NO_3)_3Er[OC(CH_2)_3NH]_3$ [2010, 2052]

Fosfatul de tri-*n*-butil, este legat analog, $(NO_3)_3Er[OP(O\text{-}n\text{-}C_4H_9)_3]_3$ [1534].

Datele experimentale sînt neunivoce în ceea ce priveşte numărul de coordinaţie care este cuprins între limitele 6 şi 9, mai probabile fiind 7 şi 8.

Trifenil-fosfinoxidul şi trifenil-arsinoxidul, coordinîndu-se 4 moli la un ion şi stabilindu-se că electrolitul pe care-l formează la dizolvare în alcool sau acetonă este 1 : 1, i se poate atribui cu mai mare siguranţă coordinanţa 8, formulînd complecşii astfel:

$[NO_3]_2Er[OP(C_6H_5)_3]_4NO_3$ [721] şi $[NO_3]_2Er[OAs(C_6H_5)_3]_4NO_3$ [722]

Se formează pe lîngă aceşti compuşi şi alţii cu numere de coordinaţie mai mari, 9 sau chiar 10 [721, 722].

Pe lîngă azotat, chelaţi cu inele tetraatomice formează de asemenea carbonatul şi dietilditiocarbamatul în complecşii:

$[F_2]Er[CO_3]_3^{3\ominus}$ [1013]; $Er[CO_3]_4Na_5 . nH_2O$: n = 0 [1025], n = 8 [1024];

$Er[SSCN(C_2H_5)_2]_4[N(C_2H_5)]_4$ [455, 456, 458].

Aceşti complecşi sînt probabil dodecaedrici [456, 458]. Formiatul de erbiu dihidratat ar putea fi de asemenea formulat cu octacoordinanţă şi în stare monomeră ar fi chelatic: $(H_2O)_2Er[OOC—H)_3$ [639]. Aceeaşi structură ar putea reveni şi dihidratului valerianatului $(H_2O)_2Er[OOC\text{-}n\text{-}C_4H_9]_3$ [1736].

Halogeno-acetaţii cristalizează cu un mol de ligand bidentat care asigură octacoordinanţa:

$LEr[OOCCH_{3-n}Cl_n]_3$: n = 1, 2, 3, iar L = [ophen] [85, 2843, 2844], [5-NO_2—ophen], [4,4′-$(C_6H_5)_2$dipy] [85], [dphophen] [85, 2844]

$LEr[OOCCH_{3-n}Cl_n]_3 . mH_2O$; L = [dipy], n = 1 şi m = 0, n = 2 şi m = 1, n = 3, şi m = 2 [85, 2844]

$Er[OOCCH_2Cl]_4[H_2NC(NH_2)_2]$ [85]

Inele tetrakis-pentaatomice formează piramidonul şi tropolona în compuşii:

$Er[pyram]_4[B(C_6H_5)_4]$ [2617], $Er[T]_4X$: X = H, Na şi $(H_2O)_2Er[\gamma\text{-}iT]_3$ [2114].

Se cunoaşte şi o formă anhidră a γ-izopropiltropolonatului de erbiu, însă acesta este polimer, prin urmare coordinanţa sa e mai mare decît 6, probabil 8.

Patru inele pentaatomice se formează şi cu liganzi ce conţin azot, ca de pildă în compuşii:

$Er[en]_4X_3$: X = Cl, Br, NO_3, ClO_4 [1001]

$Er[pn]_4X_3$: X = Cl, NO_3, ClO_4 [576]

Scanned with OKEN Scanner

[ophen]Er[cupferon]$_3$ [2370]

[ophen]Er[OC(C_6H_5)N(C_6H_5)O]$_3$ [2371]

Acest din urmă complex cu acidul N-fenil-benzohidroxamic poate fi extras în cloroform — pe lîngă 1,10-fenantrolină — și cu difenilguanidină [2371].

Chelații β-dicetonici sînt octacoordinați, după cum rezultă și din benzile de absorbție ale tranzițiilor hipersensibile [1532].

S-au izolat și s-au caracterizat chelații:

$(H_2O)_2$Er[acac]$_3$R : R = py, α-CH_3—py [2481].

(Acetil-acetonatul anhidru fiind polimer, conține probabil europiul octaccoordinat [2412]).

$(H_2O)_2$Er[hfacac]$_3$ [2480]

$(H_2O)_2$Er[Ttfac]$_3$.0,5H_2O [1799]

$(F_3CCOO)(H_2O)_2$Er[hfacac]$_2$ [2480]

[L]Er[hmacac]$_3$: L = [dipy], [ophen] [2715]

Er[L]$_4$R : L = [tfacac], R = Na, K; L = [Ttfac], R = Na, K [254].

[pip] [3271]; L = [hmacac], R = Na [254];

L = [hfacac], R = [$NH(C_2H_5)_3$] [1975], [NH_4], [Hpy] [2480].

Dintre compușii naturali de compoziție mai complicată, euxenita (policras-ul) conține erbiul octacoordinat:

(Y,Er,Ce,U,Pb,Ca)[Ti,Nb,Ta(O,OH)$_6$] [2922].

În soluție, ionul de erbiu complexează cu acidul nitrilotriacetic și cu acidul picolinic, constantele acestora fiind cunoscute. Octacoordinanță revine probabil speciilor: Er[NTA]$_2^{3\oplus}$ [2040] și Er [α-OOC—py]$_2^{\oplus}$ [2388].

Percloratul de erbiu se poate izola cu 4 moli de 2,2′-di-piridil-1,1′-dioxid; dacă în acest complex cationul este monomer el conține inele cu 7 atomi: Er[$(O)_2$dipy]$_4$(ClO_4)$_3$ [1972].

Tris-[dipivaloil-metanatul] de erbiu este monomer și atomii de oxigen sînt dispuși după o prismă trigonală aproape perfectă, Er[hmacac]$_3$ [776], care este o hexacoordinanță cu o geometrie nemaiîntîlnită la erbiu.

Erbiul ca lantanid, este implicat în compușii săi de cele mai multe ori octacoordinat, fără a fi excluse și alte numere de coordinație mai mici sau mai mari: cu cît se abate mai mult de la acest număr, 8, cu atît mai rari sînt compușii care-l conțin.

4.3.16. TULIUL

Valență : 3

69 Tm

Coordinanțe : 6—12

În stare elementară tuliul este hexagonal compact. Are unele aliaje binare, în raport atomic 1 : 1, cu structură de *CsCl*:

TmM : M = Cu [565, 860, 1706], Ag, Au [564, 860],
Mg [1666, 1706], Zn, Cd [565, 1706], Hg [1706],
In, Tl [1706, 2092], Rh [862]

Scanned with OKEN Scanner

Structură de *$MoSi_2$* au aliajele: TmM_2 : M = Ag, Au [863] şi reţeaua de *AlB_2* o au aliajele $TmE_{1,33}Cu_{0,67}$ (= $Tm_3E_4Cu_2$) : E = Si, Ge şi TmGeCu [2485].

Simetria cubică de tip *fluorină* o au tetrafluorotuliatul de sodiu $NaTmF_4$ [2556, 2989] şi trioxidul Tm_2O_3 [2557].

Oxizi de compoziţie mai complexă cu reţeaua de tip *$Ca.F_2$* sînt: $MTm_4Mo_3O_{16}$: M = Ca [932], Cd [380, 932] şi $MTmMo_2WO_{16}$: M = Ca, Cd [932]. Se pot obţine soluţii solide $NaTmF_4$—CaF_2 [248, 2556] şi TmF_3—SrF_2 [248].

Coordinare antiprismatică pentru tuliu revine în fluorura dublă cu bariul $BaTm_2F_8$ [1452], în care bariul are coordinanţa 12.

Reţeaua *PbFCl* se realizează în compuşii: TmOX : X = Br, I [1950] şi TmXY : X = S, Se, Te; Y = P, As, Sb [1403].

Octacoordinanţă *dodecaedrică* se întîlneşte în următorii compuşi cu structură de *zircon*: $TmEO_4$: E = P, As, V [2693] şi Cr [2694].

Reţeaua *scheelitei* şi a unor variante distorsionate ale acesteia revine pentru:

$TmLiF_4$ [3098]

$TmEO_4$: E = Nb [1958], Ta [2505]

$MTm(MoO_4)_2$: M = Li [2051, 2851], Na [2051, 2053], K [1608, 2051, 2851], Rb [2051, 2052, 2583], Cs [3084]

$MTm(WO_4)_2$: M = Li [1610], (de tip wolframit, $FeWO_4$ [1744]), Na [2053], K [1609, 2851], Rb, Cs [2849].

Wolframatul de tuliu $Tm_2(WO_4)_3$ [3] este de acelaşi tip cu golurile dodecaedrice neocupate în proporţie de o treime.

Tipul *fosfurii de toriu* o au: forma de temperatură înaltă a sulfurii de tuliu şi calciu, sulfurile analoage ale stronţiului şi bariului: MTm_2S_4 : M = Ca [2262], Sr, Ba [2263], precum şi $EuTm_2Se_4$ [2840].

S-au studiat şi unele sisteme în soluţii solide, cu aceeaşi reţea:

$LnTmS_3$: Ln = La, Ce, Pr, Nd [3088, 3099]

Tm_2X_3—UX : X = S, Se, Te [765].

Sulfura şi seleniura cu goluri dodecaedrice se formează la 60—80 kbari şi 1800—2000°C cu reţeaua de *Th_3P_4*:

Tm_2X_3 : X = S, Se [875]

Structura *granatului* o au:

$Tm_3M_2(MO_4)_3$: M = Al [369, 2632], Ga [477, 2632], Fe [554]

$Tm_3Te_2(LiO_4)_3$ [1538]

$Na_2TmMg(VO_4)_3$ [2507]

$Na_{1,5}Tm_{1,5}Cr_2(GeO_4)_3$ [2021]

$[Nd_{3-x}Tm_x]Tm_xGa_{2-x}](GaO_4)_3$ [2933]

$Y_{3-x}Tm_xAl_2(AlO_4)_3$: x = 0,25 [103], x = 0,05 [104].

Ortosilicatul de tuliu, $Tm_4(SiO_4)_3$ [369], are aceeaşi reţea, în care lantanidul ocupă atît golurile dodecaedrice cît şi pe cele octaedrice.

Scanned with OKEN Scanner

Tuliul inclus în reţeaua granaţilor de aluminiu şi itriu a format obiectul unor calcule de cîmp cristalin [1639, 1973].

Complecşi dodecaedrici cu liganzi organici se cunosc de asemenea. Astfel, cu acidul glicolic se formează hidraţi în care tuliul este coordinat dodecaedric:

$[Tm(HO-CH_2-COO)(O-CH_2-COO)(H_2O)].H_2O$ [1180]

$Tm(HO-CH_2-COO)_3 2H_2O$ [1181]

această din urmă sare fiind formată din două specii ionice ambele cu tuliul coordinat dodecaedric:

$[Tm(HO-CH_2-COO)_4]^{\ominus}[Tm(HO-CH_2-COO)_2(H_2O)_4]^{\oplus}$ [1181].

Anionul [diacvo-etilendiamino-tetraacetato]tuliat este de structură dodecaedrică în sărurile de sodiu, potasiu şi amoniu:

$\{(H_2O)_2Tm[EDTA]\}$ M : M = Na, K, NH_4 [1332, 1335].

Trifluorura de tuliu, TmF_3 [3302], are structura stratificată a *tribromurii de plutoniu*.

Se cunosc cîţiva compuşi ai tuliului de tip *piroclor*:

$Tm_2M_2O_7$: M = Ti [430, 1618], Ti, Zr [2551], Ge (65 kbari şi 900—1250°C) [2735], Sn [432], Pt (20—60 kbari şi 800—1600°) [1353]; M_2TmSbO_7 : M = Tm [2151], Fe [430].

Dovezi indirecte pentru octacoordinanţa tuliului sînt aduse prin studiul unor complecşi, în special chelaţi. Printre aceşti compuşi se numără:

$Tm(H_2O)_6Cl_3$ [1447]; TmL_8X_3: L = $OC(NHCH_2)_2$ X = Cl, NO_3[2725], L = $OC(NHCH_2)_2CH_2$, X = ClO_4[503]; $Tm[OS(CH_2)_4]_7(ClO_3)_4$ (?) [3316]; $Tm[OOCCH_3]_3 \cdot H_2O$ (?) [2361]; $[NO_3)_2Tm[OE(C_6H_5)_3]_4NO_3$: E=P [721], As[722]; $Na_5Tm[CO_3]_4 \cdot nH_2O$: n = 0[1025], n=2 [1024]; $Tm[SSCN(C_2H_5)_2]_4[N(C_2H_5)_4]$ [455, 456, 458]; $Tm[T]_4M$: M = H, Na, NH_4 [2114]; [ophen]Tm[T]$_3$ [2082]; $(H_2O)_2Tm[hfacac]_3$ şi $(F_3CCOO)(H_2O)_2Tm[hfacac]_2$ [2480]; $Tm[hfacac]_4R$: R = $[NH_4]$, [Hpy] [2480]; $Tm[Ttfac]_3 \cdot H_2O$ (?) [1799]; [L]Tm[hmacac]$_3$: L= [dipy] şi [ophen] [2715].

Formarea unor complecşi în soluţie face poate probabilă octacoordinanţa tuliului în speciile următoare cu acizii glicolic, α-hidroxiizobutiric, nitrilotriacetic, picolinic şi eventual stereoizomerii acidului tartric:

$Tm[OOCCR_2OH]_4^{\ominus}$: R = H, CH_3[1368]; $Tm[NTA]_2^{3\ominus}$ [2040]; $Tm[\alpha\text{-OOC-py}]_4^{\ominus}$ [2388].

Numărul de coordinaţie 8 pentru complecşii cu acizii tartrici, racemic şi meso se completează probabil cu molecule de apă [1878].

Datele structurale disponibile pînă în prezent atestă faptul că acest element, ca şi vecinii săi din serie, se coordinează de preferinţă cu opt vecini dar are tendinţa de a-şi asuma şi coordinanţe mai mici.

4.3.17. ITERBIUL

Valenţe: 0, 2, 3

70 Yb

Coordinanţe: 6—12

Spre deosebire de vecinii săi, tuliul şi luteţiul hexagonali, iterbiul cristalizează în reţeaua cubică compactă. Există unele aliaje binare ale

sale în raport atomic de 1 : 1 care au structură de *CsCl* : YbM : M = Cu [860], Ag [563, 860, 2092], Au [860, 2092], Zn, Cd, Tl [563, 1706], Hg [1706] și In [563, 2092].

S-a obținut un compus de iterbiu la gradul de oxidare zero, cu litiu, α,α′-dipiridil și tetrahidrofuran, în care iterbiul ar putea avea numărul de coordinație între 6 și 9. La N.C. = 9 s-ar putea formula acest compus astfel :

$[dipy)_3Yb[O(CH_2)_4]_3Li$ [1322].

Rețeaua *fluorinei* o au tetrafluoroiterbiatul de sodiu $NaYbF_4$ [2556, 2989] și soluțiile solide cu fluorură de calciu [2556], uranatul $Yb^{III}U^{V}O_4$ (sau $Yb^{II}U^{VI}O_4$) [2562], cromatul(V), trioxidul Yb_2O_3 [2557], un oxid cu toriu Yb_2ThO_5 [791] și un oxid cu titan Yb_6TiO_{11} [2426]. Acest oxid mixt are o structură de CaF_2 puternic deformată. La temperaturi peste 1800°C se transformă în două faze, una fiind de tip CaF_2.

Oxizi de compoziție mai complexă, dar cu același tip de rețea sînt : $MYb_4Mo_3O_{16}$ și $MYb_4Mo_2WO_{16}$: M = Ca, Cd [932].

Simetria *antiprismatică* de coordinare o are probabil complexul de tip sandwich al iterbiului cu ftalocianina (FcH_2) : (Fc)Yb(FcH) [2034], în care 8 atomi de azot heterociclici ar ocupa vîrfurile poliedrului de coordinare. Trihidratul bis-oxalatului acid de iterbiu, $Yb(C_2O_4)(C_2O_4H)3H_2O$ [2878], este descris cu generatorul de complex coordinat *antiprismatic+1* (un oxigen din apă fiind coordinat la distanță ceva mai mare).

Structura *antiprismatică+1*, stratificată ca și *PbFCl*, revine pentru YbOX : X = Br, I [1950] și YbXY : X = S, Se, Te; Y = P, As, Sb [1403].

Simetria *dodecaedrică* din rețeaua *zirconului* o are iterbiul în fosfat, arseniat, vanadat și cromat(V) : $YbEO_4$: E = P, As, V [2693] și $Yb^{III}Cr^{V}O_4$ (sau $Yb^{II}Cr^{VI}O_4$) [2694].

Scheelita ca tip de structură, ca și formele distorsionate ce se cunosc de la acest tip, revine mai multor compuși. Astfel sînt :

$Li^{[4]}Yb^{[8]}F_4^{[3]}$ [3098]

$YbEO_4$: E = Nb [1120, 1636, 1958], Ta [2505]

$MYb(MoO_4)_2$: M = Li [2051, 2851], Na [2051, 2053], K [1608, 2051, 2851], Rb [2051, 2052, 2583], Cs [2051, 3084]

$MYb(WO_4)_2$: M = Li [1610], (de tip wolframit $FeWO_4$ [1744]), Na [2053], K [1609, 2851], Rb, Cs [2849]

$YbWO_4$ [1120] și $Yb_2(WO_4)_3$ [3].

Structura *fosfurii de toriu* o au sulfurile și seleniurile următoare :

MYb_2S_4 : M = Mg, Ca, Mn [980], Sr, Ba [980, 2263]; MYb_2Se_4 : M = Sr, Ba [2263], Eu^{II} [2840]; $YbLn_2S_4$: Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Y [2998].

Rețeaua de acest tip o dețin și formele de temperatură înaltă ale compușilor $CaYb_2S_4$ [2262] și YbM_2S_4 : M = Y, Ho [2998]. Yb_4S_3 este de tip *anti-*Th_3P_4 [349], ca și Yb_4As_3 [2198].

Scanned with OKEN Scanner

S-au studiat şi unele sisteme, în soluţii solide, ce formează acelaşi tip de reţea :

$LnYbS_3$: Ln = La, Ce, Pr, Nd [3088, 3099]

$Yb_3S_4-U_3S_4$ [765]

Yb_2X_3-UX : X = S, Se, Te [765]

La presiune şi temperatură ridicată se obţine o structură de Th_3P_4 cu goluri dodecaedrice pentru Yb_2X_3 : X = S, Se [875].

Se cunosc mulţi *granaţi* cu iterbiu, de pildă :

$Yb_3M_2(MO_4)_3$: M = Al [369, 913, 1639], Ga [477, 913, 1639, 2632], Fe [554, 913, 2339]

$Yb_3Fe_2(GaO_4)_4$ [2632]

$Yb_3Te_2(LiO_4)_3$ [1538]

$Na_2YbMg_2(VO_4)_3$ [2507]

$Na_{1,5}Yb_{1,5}Cr_2(GeO_4)_3$ [2021]

$Yb_3Co_2(Co_{0,5}Ge_{2,5})O_{12}$ [1784]

Soluţii solide ale acestor granaţi cu itriu se cunosc în număr mare [1639]. Cîteva exemple de soluţii solide sînt :

$Y_{3-x}Yb_xAl_2(AlO_4)_3$: $x = 0{,}25$ [103], $x = 0{,}05$ [104]

$Yb_3Fe_{5-x}Ga_xO_{12}$: $0 \leqslant x \leqslant 4$ [2633]

$[Nd_{3-x}Yb_x][Yb_yGa_{2-y}](GaO_4)_3$ [2933]

Structura granatului o are şi ortosilicatul de iterbiu, $Yb_4(SiO_4)_3$ [369, 3012], iar disilicatul de iterbiu conţine cationul tot octacoordinat $Yb_2Si_2O_7$ [2825, 3012].

Iterbiul este conţinut în sărurile sale cu acidul glicolic (hidroxi-acetic) coordinat dodecaedric :

$[(HO-CH_2-COO)Yb(O-CH_2-COO)H_2O].H_2O$ [1180]

$[Yb(HO-CH_2-COO)_3].2H_2O$ [1181]

această din urmă sare fiind formată din două specii ionice, în ambele ierbiul fiind octacoordinat dodecaedric :

$[Yb(HO-CH_2-COO)_4]^{\ominus}[Yb(HO-CH_2-COO)_2(H_2O)_4]^{\oplus}$ [1181]

Coordinanţă dodecaedrică s-a determinat pentru anionul complex cu acidul etilendiaminotetraacetic, dihidratat al iterbiului :

$(H_2O)_2Yb[EDTA]M6H_2O$: M = Na, K, NH_4 [1332, 1335]

Trifluorora de iterbiu YbF_3 [3302] are o structură de *tribromură de plutoniu*.

Piroclorul ca tip de reţea este comună unor compuşi ca :

$Yb_2M_2O_7$: M = Ti [342, 430, 1618, 2427, 1551], Zr [2551], Ge (65 kbari, 900–1250°C) [2735], Sn [432], Ru [1351, 1353], Pt (la 20–60 kbari şi 800–1600°C)[1353]; Yb_3TaO_7 (Yb_2YbTaO_7) [2505] şi Yb_2MSbO_7 : M = Yb [2151], Fe [430].

Scanned with OKEN Scanner

Combinaţiile pentru care există dovezi experimentale indirecte privitoare la coordinare sînt destul de numeroase. Astfel triclorura hexahidratată se pare că este alcătuită astfel : $[(H_2O)_6YbCl_2]Cl$ [1447].

Percloratul de iterbiu complexează 8 moli de γ-butirolactamă fără ca anionul să se coordineze la metal

$Yb[OC(CH_2)_3NH]_8(ClO_4)_3$ [2011]

Complecşi similari sînt

$Yb[OC(NHCH_2)_2CH_2]_8(ClO_4)_3$ [503] şi $Yb[OSe(CH_3)_2]_8(ClO_4)_3$ [2229].

S-au preparat complecşi analogi în care iterbiul este probabil heptacoordinat :

$Yb[OC(CH_2)_3NCH_3]_7(ClO_4)_3$ [2613] şi $Yb[OS(CH_2)_4]_7(ClO_4)_3$ [3316].

Anionul azotat concurează la coordinare astfel că γ-butirolactama şi dimetilsulfoxidul se fixează în proporţie de 3 moli. Conductibilităţile molare pledînd pentru coordinanţa 7, formularea corectă ar fi :

$[NO_3)_2Yb[OC(CH_2)_3NH]_3NO_3$ [2010, 2025] şi $[NO_3]_2Yb[OS(CH_3)_2]_3NO_3$ [2438].

Pe lîngă astfel de complecşi cu ionul heptacoordinat, trifenil-fosfinoxidul şi trifenil-arsinoxidul se fixează şi în proporţie de 4 moli asigurînd octacoordinanţa (sau chiar N.C. = 9 şi 10) :

$[ONO_2]_2Yb[OE(C_6H_5)_3]_4NO_3$: E = P [721], As [722]

Formiatul de iterbiu fiind dihidratat este posibil să aibă moleculele de apă coordinate la metal $(H_2O)_2Yb[OOC-H]_3$ [635, 1950].

Tetrakis-chelaţi cu inele tetraatomice formează carbonatul şi dietilditiocarbamatul

$Yb[CO_3]_4Na_5.nH_2O$: n = 0 [1025], n = 3 [1024] şi $Yb[SSCN(C_2H_5)_2]_4[N(C_2H_5)_4]$ [455, 456, 458].

Simetria acestor chelaţi ar putea fi cea dodecaedrică [458].

Piramidonul şi tropolona închid inele chelatice pentaatomice în complecşii :

$Yb[pyram]_4[B(C_6H_5)_4]$ [2617] şi $Yb[T]_4X$: X = H, Na [2114].

Liganzii cu azot care închid inele chelatice pentaatomice asigurînd coordinanţa 8 pentru iterbiu, formează complecşi cum sînt :

$Yb[en]_4X_3$: X = Cl, Br, NO_3, ClO_4 [1001] şi
[ophen]Yb[cupferon]$_3$ [2370].

Inele chelatice hexaatomice se formează cu beta-dicetonaţi. Trisacetil-acetonatul de iterbiu reţine şi molecule de solvent organic, ca în complecşii

$(CH_3OH)_2Yb[acac]_3$ [2481], $(H_2O)_2Yb[acac]_3.H_2O.C_2H_5OH$ şi $(H_2O)_2Yb[acac]_3py$ [2485].

Hexafluoro-acetil-acetona formează următorii chelaţi cu iterbiul :

$(H_2O)_2Yb[hfacac]_3$, $(F_3CCOO)(H_2O)_2Yb[hfacac]_2$ [2480] şi $Yb[hfacac]_4R$:
R = $[NH_4]$, [pyH] [2480], $[HN(C_2H_5)_3]$ [1975].

Chelaţi cu alte beta-dicetone sînt: $Yb[tftmacac]_4Na$ [254], $LYb[hmacac]_3$: L = [dipy], [ophen] [2715] şi $(H_2O)Yb[Ttfac]_3$ [1799].

În acest din urmă complex iterbiul este heptaccoordinat dacă în reţea se găseşte ca monomer.

Complecşi care ar putea conţine iterbiul octacoordinat sînt: picratul octahidratat izolat

$$(H_2O)_8Yb[2,4,6\text{-}(NO_2)_3C_6H_2O]_3 \quad [636],$$

iar în soluţie anionii bis-nitrilotriacetat $Yb[NTA]_2^{3\ominus}$ [2040] şi tetrakis-picolinat $Yb[\alpha\text{-}OOC{-}py]_4^{\ominus}$ [2388].

Anionul citrat în soluţie coordinează parte din punctele coordinative, celelalte se ocupă cu molecule de apă [2424].

Dacă în percloratul de iterbiu, complexat cu 4 moli de 2,2′-dipiridil-1,1′-dioxid, cationul complex este monomer, atunci acesta conţine 4 inele chelatice heptaatomice: $Yb[(O)_2dipy]_4(ClO_4)_3$ [1972].

Compuşii iterbiului se înscriu şi ei între aceia în care coordinanţa 8 este predominantă. Fiind element al sfîrşitului de serie, se înregistrează o mai mare tendinţă către numere de coordinaţie mai mici decît opt, faţă de termenii seriei cu numere de ordine mai mici.

4.3.18. LUTEŢIUL

Valenţă: 3

71 Lu

Coordinanţe: (3!), 6—12

Ca metal, luteţiul este hexagonal compact, dar cu metalele din subgrupele I B şi II B şi cu magneziul formează aliaje de tip *CsCl*:

LuM: M = Mg [1666], Cu, Ag, Au [860], Zn, Cd, Hg [1706]. Aliaje de tip $MoSi_2$ sînt $LuAg_2$ şi $LuAu_2$ [863] iar de tip $ThSi_2$ este $LuSi_2$ [1732].

Compuşii de luteţiu cu structură *cubică* de tip CaF_2 includ tetrafluoroluteţiatul de sodiu $NaLuF_4$ [2556, 2989] precum şi soluţiile solide ale acestuia cu fluorură de calciu [2556]. Trioxidul de luteţiu Lu_2O_3 [2557] are reţeaua fluorinei cu goluri anionice, ca şi oxizii celorlalte lantanide.

Aranjamentul *antiprismatic+1* îl are luteţiul în structură de tip *PbFCl*, în compuşii:

LuOX: X = Br, I [1950]

LuXY: X = S, Se, Te; Y = P, As, Sb [1403].

Coordinare *dodecaedrică* are luteţiul atît în reţele cît şi în complecşi cu liganzi organici. Reţeaua *zirconului* o au fosfatul, arseniatul, vanadatul şi cromatul(V): $LuEO_4$: E = P, As, V [2693], Cr^V [2694].

Structura *scheelitei* sau fergusonitei (scheelită deformată) este proprie următoarelor combinaţii:

$LuLiF_4$ [3098]

$LuEO_4$: E = Nb [1958,], Ta [2505]

$MLu(MoO_4)_2$: M = Li [2051, 2851], Na [2051], K [1608, 2051, 2851], Rb [2051, 2052, 2583], Cs [2051, 3084]

Scanned with OKEN Scanner

$MLu(WO_4)_2$: M = Li [1610] (de tip wolframit $FeWO_4$ [1744]), K [1609, 2851], Rb Cs [2849]

$Lu_2(WO)_3$ [3]

$Lu_2M^{IV}M^{VI}O_8$: M^{IV} = Si, Ge, Ti ; M^{VI} = Mo, W [329]

Rețeaua *fosfurii de toriu* se cunoaște în sulfura dublă cu calciu, forma de temperatură înaltă, ca și în analogi cu stronțiu, bariu sau europiu(II) : MLu_2S_4 : M = Ca [2262], Sr, Ba [2263] și MLu_2Se_4 : M = Sr, Ba [2263], Eu^{II} [2840].

S-au studiat și sisteme cu aceeași rețea în soluții solide cu sulfurile unor lantanide ușoare : $LnLuS_3$: Ln = La, Ce, Pr, Nd [3088, 3099].

Sulfura și seleniura cu aceeași rețea Lu_2X_3 : X = S, Se [875] se obțin numai la 60—80 kbari și 1800—2000°C.

Se cunosc *granați* de lutețiu :

$Lu_3M_2(MO_4)_3$: M = Al [913], Ga [477, 913], Fe [554, 913]

$Lu_3Te_2(LiO_4)_3$ [1538]

$Na_2LuMg_2(VO_4)_3$ [2507]

$[Nd_{3-x}Lu_x][Lu_yGa_{2-y}](GaO_4)_3$ [2933].

În această soluție solidă dacă x = 0 și y = 2 se obține granatul în care lantanidul ușor ocupă golurile dodecaedrice iar cel greu pe cele octaedrice ale rețelei granatului : $Nd_3Lu_2(GaO_4)_3$ [2933].

Lutețiul este coordinat dodecaedric în două săruri ale lui cu acidul glicolic (hidroxiacetic), ambele dihidratate :

$[(HO-CH_2-COO)Lu(O-CH_2-COO)H_2O].H_2O$ [1180]

$Lu(HO-CH_2-COO)_3.2H_2O$ [1181].

Această din urmă sare constă din complecși monovalenți anionici și cationici de lutețiu coordinat dodecaedric în ambele specii ionice :

$[Lu(HO-CH_2-COO)_4]^{\ominus}[Lu(HO-CH_2-COO)_2(H_2O)_4]^{\oplus}$ [1181].

Dintre complecșii cu liganzi organici hexadentați s-a determinat structură dodecaedrică pentru sărurile de sodiu, potasiu și amoniu ale acidului etilendiamino-tetraacetic coordinat la lutețiu, împreună cu doi moli de apă ai octahidratului [1332, 1335].

Coordinație *trigonal-prismatică* + 2 în structura $PuBr_3$, o are lutețiul în trifluorura sa : LuF_3 [3302].

Se cunosc cîțiva compuși ai lutețiului cu rețea de tip *piroclor* :

$Lu_2M_2O_7$: M = Ti [430, 1618], Ti, Zr [2551], Ge (65 kbari și 900—1250°C) [2735], Sn [432], Pt (la 20—60 kbari și 800—1600°C) [1353]

Lu_2FeSbO_7 [430]

Lu_3TaO_7 (= Lu_2LuTaO_7) [2505]

$(Lu_{1-x}Sc_x)_2Ti_2O_7$: x = 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 [1618].

În compușii ce urmează se poate admite existența coordinanței 8 pentru acest element, deși lipsesc determinări riguroase de structură. Există însă date experimentale pentru unii dintre complecși care pledează puternic pentru octacoordinanță. Astfel de complecși se cunosc cu diverși

liganzi. Apa din hexahidratul triclorurii de luteţiu este coordinată la metal împreună cu doi din atomii de clor : $[(H_2O)_6LuCl_2)]Cl$ [1447].

Percloratul de luteţiu se complexează cu 7 moli de tetrametilen-sulfoxid, complexul cationic avînd luteţiul probabil heptacoordinat

$Lu[OS(CH_2)_4]_7(ClO_4)_3$ [3316].

Împreună cu trifenil-fosfinoxidul şi cu trifenil-arsinoxidul azotatul se leagă chelatic în complecşii

$[NO_3]_2Lu[OE(C_6H_5)_3]_4NO_3$: E = P [721], As [722].

Se cunosc compuşi asemănători şi cu alte stoechiometrii, probabil cu alte numere de coordinaţie. S-a stabilit însă că moleculele de solvent, etanolul sau acetona, nu se leagă de metal, acestea se fixează în reţea prin legături de hidrogen sau forţe van der Waals.

Luteţiul formează complecşi cu patru inele chelatice, dintre care cele cu anionii carbonat şi dietilditiocarbamat sînt tetraatomice :

$Na_5[Lu(CO_3)_4].nH_2O$: n = 0 [1025], n = 2 [1024] şi

$Lu[SSCN(C_2H_5)_2]_4[N(C_2H_5)_4]$ [455, 456, 458].

Trei inele tetraatomice şi un inel pentaatomic se formează prin complexarea 4,4′-di-*n*-butil-2,2′-dipiridilului la azotatul de luteţiu

$(NO_3)_3Lu[4,4'-(n-C_4H_9)_2dipy]$ [1276].

Patru inele chelatice pentaatomice se formează prin coordinarea piramidonului la tetrafenil-boratul de luteţiu

$Lu[pyram]_4[B(C_6H_5)_4]_3$ [2617].

Tetrakis-tropolonato-luteţiaţii sînt cu cicluri de asemenea pentaatomice :

$Lu[T]_4X$: X = H, Na, NH_4 [2114].

Tris-chelaţii lantanidelor sînt hepta- şi octacoordinaţi întrucît nu sînt monomeri, ci se află polimerizaţi. Un argument pentru această polimerizare îl constituie evidenţa spectrală a *oxigenului tricoordinat*, în chelaţi ai lantanidelor. Tris-chelatul scandiului, de pildă, nu pare să conţină oxigen tricoordinat de aceea, fiind monomer, metalul are coordinanţa octaedrică. Formularea corectă trebuie să ţină seama de această diferenţă şi tris-chelaţii cunoscuţi să fie deci reprezentaţi astfel :

$\{Lu[\gamma\text{-}iT]_3\}_n$ şi $Lu[\alpha\text{-}iT]_3\}_n$ [2111].

Inele hexaatomice formează β-dicetonele, tris-chelaţii acestora fiind foarte probabil polimeri cu numere de coordinaţie mai mari de 6. Compuşii cu hexafluoro-acetil-acetona, ce conţin luteţiul octacoordinat, sînt :

$(H_2O)_2Lu[hfacac]_3$, $(F_3CCOO)(H_2O)_2Lu[hfacac]_2$ şi $Lu[hfacac]_4R$: R = $[NH_4]$, [Hpy] [2480].

S-au putut obţine şi pentakis-chelaţi ai unor lantanide de acest tip, foarte probabil cu N.C. = 10.

Monohidratul tris-chelatului de luteţiu cu tenoil-trifluoro-acetona, dacă e monomer conţine metalul heptacoordinat (în stare dimeră ar fi însă octacoordinat) : $H_2O \cdot Lu[Ttfac]_3$ [1799].

În soluţie, luteţiul complexează 2 moli de acid nitrilotriacetic şi 4 moli acid picolinic, cel mult, determinate fiind valorile tuturor constantelor succesive. Octacoordinanţa este evidentă în complecşii următori: $Lu[NTA]_2^{3\ominus}$ [2040] şi $Lu[\alpha\text{-}OOC-py]_4^{\ominus}$ [2388].

O curiozitate pentru chimia coordinativă a luteţiului, ca şi a lantanidelor în general, este compusul *tricoordinat* cu bis-(trimetil-silil)amină, care s-a obţinut ca monomer : $Lu\{N[Si(CH_3)_3]_2\}_3$ [387].

Ca ultim element al seriei lantanidelor, luteţiul se remarcă şi el prin octacoordinanţă în foarte mulţi dintre compuşii săi. Combinaţii cu N.C. mai mare de 8 sînt mai puţine decît cele sub acest număr de coordinaţie.

4.3.19. ACTINIUL

Valenţă : 3

89 Ac

Coordinanţe : 6—12

Radioactivitatea intensă a izotopilor acestui element îl face prea puţin accesibil pentru studiul proprietăţilor şi al compuşilor săi. Puţinele lucrări se datoresc lui W. H. Zachariasen şi D. H. Templeton în special.

Investigaţii făcute asupra unor compuşi ai săi arată preferinţa pentru numerele de coordinaţie 7, 8 şi 9.

Coordinanţa 8, într-o structură de *fluorină* cu anionii plasaţi dezordonat în reţea, îşi asumă actiniul în oxofluorura sa : AcOF [2974, 2979, 3281].

Oxoclorura şi oxobromura de actiniu, AcOX : X = Cl, Br [3279], au reţeaua clorofluorurii de plumb, cu aranjament *antiprismatic+1* în straturi.

Structura *fosfurii de toriu* o îmbracă trisulfura de diactiniu, Ac_2S_3 [3277], în care metalul ar putea fi conţinut fie hepta- şi octacoordinat, fie numai octacoordinat, cu goluri dodecaedrice şi anume cu fiecare al nouălea loc de coordinaţie neocupat. Se pare că sulfura seamănă cu cea de ceriu şi de aceea a doua alternativă pare să corespundă cu realitatea [3277] (v. şi p. 350).

Din puţinele date concrete ce stau la dispoziţie astăzi, se poate afirma despre acest element că numărul de coordinaţie 8 şi-l asumă curent, ca şi vecinii săi. El se aseamănă atît cu lantanul (de pildă prin structura oxizilor săi) cît şi cu elementele următoare ale seriei sale.

4.3.20. ACTINIDELE

Valenţe : 2—8

90—103 An

Coordinanţe : 6—16

Despre elementele seriei *5f* se pot da mult mai puţine caracterizări de ordin general decît pentru lantanide, pe de o parte din incomparabila lor variaţie în privinţa gradului de oxidare, iar pe de altă parte pentru

Scanned with OKEN Scanner

că se cunosc foarte puţine date privitoare la elementele de la sfîrşitul seriei.

S-au elaborat multe lucrări de ansamblu, cu trecerea în revistă a compuşilor actinidelor [865] sau cu scopul de a explica stabilitatea compuşilor acestei serii prin anumite tipuri de legături chimice [1036], folosind date din literatură (66 referinţe) [1035]. Cea mai cuprinzătoare lucrare de ansamblu cu 584 referinţe este aceea a lui A. E. Comyns [673]. Complecşii actinidelor cu ionii de cianură şi de tiocianat sînt trecuţi în revistă într-o lucrare de ansamblu (cu 39 referinţe) [162].

Asemănări structurale cu compuşii elementelor lantanidice s-au găsit pentru trioxizii analogi, de tip CaF_2, cu goluri anionice [2557], pentru trihalogenuri de tip $PuBr_3$ [125, 126] şi pentru unele calcogenuri de tip Th_3P_4 [1665].

Formarea fluoro-complecşilor în topituri [2603], sau a unor chelaţi în soluţie cu liganzi organici [47, 228] au servit ca pretexte pentru lucrări comparative privind lantanidele şi actinidele.

Specific unor elemente din seria 5*f* este formarea cationilor cu doi atomi de oxigen legaţi liniar de metal, deosebit de stabili [2579].

Individualitatea fiecărui element al seriei generează compuşi relativ mult mai bine diferenţiaţi în seria actinidelor decît la elementele 4*f*. Din acelaşi motiv clasificările mai vechi au inclus primele actinide în subgrupele B ale sistemului periodic.

4.3.21. TORIUL

Valenţe: 0, 4

90 Th

Coordinanţe: 6—12

Acest element, în stare metalică cubic compact, formează un singur compus ştiut pînă în prezent cu structură *cubică* de tip *CsCl*, telurura de toriu ThTe [916]. O structură înrudită are aliajul Th_6Mn_{23} [2287].

Aliaje de toriu cu alte reţele în care se întîlneşte coordinanţa 8 (parţială) sînt:

— de tip $CuAl_2$ (p. 157—158): MTh_2: M = Cu, Ag, Au, Al [2287], In [2132], Zn [2287]

— de tip AlB_2 (p. 254); ThM_2: M = Ni, Cu, β-Si [3197], Al [1732, 3197]

— de tip $ThSi_2$ (p. 261): α-$ThSi_2$ [1732, 3197]

— de tip FeB (p. 169): ThM: M = Ni [2157, 2287], Si [1462]

S-a putut obţine un compus al toriului la gradul de oxidare zero, în condiţii anhidre şi anaerobe, de compoziţie:

$Na_4Th[dipy]_4.8[O(CH_2)_4]$ [1316]

care ar putea fi octacoordinat dacă de toriu se leagă numai ligandul bidentat, aşa cum este redat în formula de mai sus. Nu este exclusă însă şi coordinarea tetrahidrofuranului de toriu, pe lîngă sodiu.

Scanned with OKEN Scanner

Depășirea coordinanței 8 atît în compuși, cît și în aliajele sale (în acestea se cunosc coordinanțe pînă la 26) este foarte frecventă, în special 9, 10, 11 și 12. Prin aceasta se aseamănă cu omologul său inferior ceriul, cît și cu actiniul probabil similar la rîndul său cu lantanul. Capacitatea de coordinare a toriului a format obiectul mai multor lucrări de ansamblu [673, 2058, 2070] însoțite de numeroase referințe bibliografice, din care reiese că acest element își întinde spectrul de coordinanțe între 6 și 12 cu frecvența cea mai mare de 8 și 9.

Simetria *cubică* de coordinare a toriului a format obiectul unor lucrări mai vechi [2307] în care s-au prevăzut și doi stereoizomeri posibili la coordinarea a 4 moli de ligand bidentat [2089]. Complecși de această simetrie pînă azi nu sînt cunoscuți (vezi însă p. 434), simetria cubică fiind știută numai în rețele de tip CaF_2, care revine bioxidului său și unor soluții solide cu oxizi de lantanide în rețeaua cărora există goluri anionice: ThO_2 [3159, 3279]; $ThO_2 \cdot Ln_2O_3$ [2910, 3029], Ln = La, Gd, Yb [791]; $(ThCe)O_{2-x}$: : $x < 0{,}25$ [3221]. Dacă $x > 0{,}25$ rețeaua își schimbă structura trecînd într-una cubică cu interior centrat [3221].

Soluții solide formează și sistemul: $ThO_2 - U_3O_8$ [2073] avînd o rețea cubică. Nitruro-fluorura de toriu ThNF [1518] este de același tip (fig. 202).

Nitruro-fluorura de toriu nestoechiometrică, $ThN_{0.9}F_{1.3}$ [1519], are o rețea de CaF_2 modificată.

Structura fluorinei o cunosc și hexafluoro-toratul de sodiu și potasiu forma γ (v. și p. 433): M_2ThF_6: M = Na, K [3279] ca și dihidrura sa ThH_2 [3279].

O simetrie de coordinare foarte frecvent întîlnită este aceea *antiprismatică pătratică*. Multe structuri conțin poliedrul mai mult sau mai puțin deformat, astfel încît autori diferiți atribuie poliedrului deformarea de la antiprismă, iar alții de la dodecaedru sau chiar de la forme intermediare ale *prismei trigonale+2*. Acest fapt este încă un argument pentru a privi structurile deformate nu numai dintr-un singur punct de vedere, pornind descrierea de la o singură formă ideală, regulată. În cele ce urmează se descriu structurile în discuție la acea formă de coordinare pentru care aparent pledează mai multe date experimentale, mai multe argumente.

Rețele cu coordinare *antiprismatică* pentru toriu dețin fluorura ThF_4 [496, 1551, 2733, 3279] și iodura ThI_4 [460, 2976, 3297], fluorura fiind o rețea tridimensională pe cînd iodura una în straturi formate din lanțuri de antiprisme cu fețe triunghiulare comune, iar între lanțuri, au muchii comune. Alternînd de o parte și de alta a lanțului, fiecare antiprismă deformată are o muchie comună cu cea a poliedrului din lanțul vecin [3297] (fig. 203).

Lanțuri de antiprisme conțin multe săruri bazice de toriu [1830] în care se recunoaște cationul polimer $[Th(OH)_2^{3\oplus}]_n$ [1082].

Structura unui astfel de lanț este cea din figura 204.

Anionul $EO_4^{2\ominus}$ completează coordinanţa toriului astfel că antiprismele se situează în zig-zag faţă de planul grupelor OH. Un anion $EO_4^{2\ominus}$ leagă cîte trei lanţuri între ele [1824, 1825]. Această structură o deţin următoarele substanţe :

$Th(OH)_2EO_4$: E = S [140, 1824, 1825], Se [140, 280] şi

$Th(OH)_2CrO_4 . H_2O$ [1829, 1831, 1832].

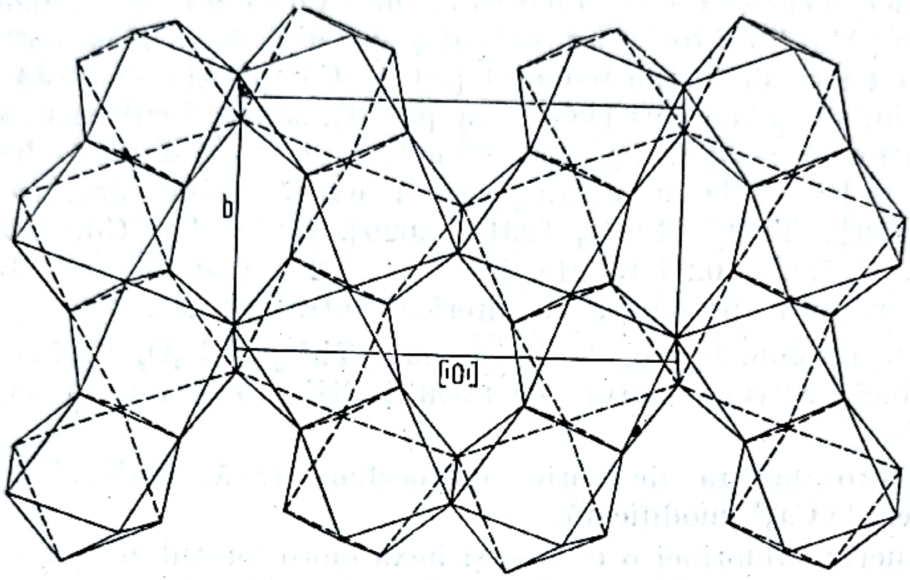


Fig. 203. — Un strat format din lanţurile de antiprisme deformate în ThI_4 [3297].

O structură asemănătoare în zig-zag o are şi sarea ce conţine anionul polimer :

$[Th(SO_4)_4(H_2O)_2]_n^{4\ominus}$ [109]

în care o grupă SO_4 este monodentată, o grupă SO_4 este chelatic bidentată (λ) şi alte două grupe SO_4 sînt bidentate de punte (μ), realizîndu-se în

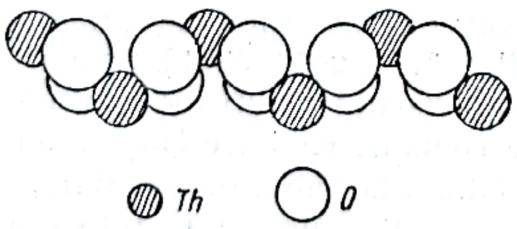


Fig. 204.—Secvenţa atomilor de Th şi grupelor OH în cationul polimer $[Th(OH)_2^{2\ominus}]_n$ [1825, 1829].

acest fel o coordinanţă *prismatic trigonală* +3 [110]. Această structură o au sărurile de potasiu şi amoniu :

$M_4[Th(SO_4)_4(H_2O)_2]$: M = K, NH_4 [2071], K [109,110].

Sărurile de rubidiu şi cesiu nu conţin în anionul polimer apă coordinată la toriu de aceea metalul este *octacoordinat* (foarte probabil antiprismatic) şi sarea se formulează :

$\{M_4[Th(-\mu\text{-}SO_4)_2(-\lambda\text{-}SO_4)_2]\}_n$: M = Rb, Cs [2071]

Sarea de rubidiu cristalizează anhidru $Rb_4[Th(SO_4)_4]$ [2071, 2072] pe cînd sarea de cesiu reţine un mol apă de cristalizare ce nu este coordinată la toriu $Cs_4[Th(SO_4)_4] \cdot H_2O$ [2071].

Mai puţin clară este structura anionului trisulfato-torat în sărurile :

$Na_2Th(SO_4)_3.6H_2O$, $K_2Th(SO_4)_3.4H_2O$, $Rb_2Th(SO_4)_3$, $CsTh(SO_4)_32H_2O$, $(NH_4)_2Th(SO_4)_3.5H_2O$ [2070].

S-a preparat şi un tetrasulfito-torat de tetraamoniu $(NH_4)_4Th(SO_3)_4$ care s-ar putea să aibă structura tetrasulfato-anionului din sarea de Rb sau Cs [2530].

Alte săruri sulfito-torice, cărora li se atribuie coordinanţa 8 sînt :

$Th(SO_3)_2(H_2O)_4$, $M_2[Th(SO_3)_3(H_2O)_2].nH_2O$: M = Na, n = 3 ; M = K, n = 5,5 ; M = NH_4, n = 2 ; M = $H_2NC(NH_2)_2$, n=10 [1142, 1143].

În sarea $Na_4[Th(SO_3)_4(H_2O)]4H_2O$ [1143] toriului i se atribuie N.C. = 9 iar într-o sare complexă ce conţine şi uree, coordinanţa este de cel puţin 8 :

$Na_{18}Th_4(SO_3)_7.O{=}C(NH_2)_2.18H_2O$ [1141].

O privire de ansamblu (cu 28 referinţe) asupra acestor complecşi se găseşte în [911].

Fluorura complexă de toriu şi potasiu : $K_7Th_6F_{31}$ [476] este izostructurală cu $Na_7Zr_6F_{31}$, în care se grupează cîte 6 antiprisme ThF_8 în jurul unui gol cubooctaedric în care se află cel de-al 31-lea atom de fluor (v. şi p. 152) :

Octofluoro-toratul de tetraamoniu : $(NH_4)_4ThF_8$ [2583] conţine toriul cu N.C. = 9, în formă de *prismă trigonală+3*, în lanţuri cu cîte două muchii comune, care implică numai 7F, cel de-al 8-lea fiind cuprins în reţea numai prin legături de hidrogen.

Aranjament antiprismatic (descris drept „cub Thomson") pentru toriu se întîlneşte în mineralul de compoziţie :

$ThK[Ca,Na][Si_8O_{20}]$ [2050].

Se cunosc numeroşi complecşi organici ai toriului cu simetrie antiprismatică [1593]. Sărurile acizilor carboxilici sînt polimeri [895, 1037]. Anionii funcţionează ca liganzi de punte (μ). Numai unul dintre ei funcţionează simultan şi chelatic (λ) bidentat la acelaşi atom de toriu, fapt care duce la înlănţuirea antiprismelor în direcţia feţelor pătratice asigurînd fiecărui atom metalic coordinanţă *antiprismatică+2*, deci în realitate

N.C. = 10. Această coordinanță rezultă în urma faptului că atomii de toriu nu se află pe axa perpendiculară pe suprafețele pătratice ale antiprismelor ci dreapta nucleelor atomilor de toriu face un unghi diferit de 90°, așa cum rezultă din figura 205.

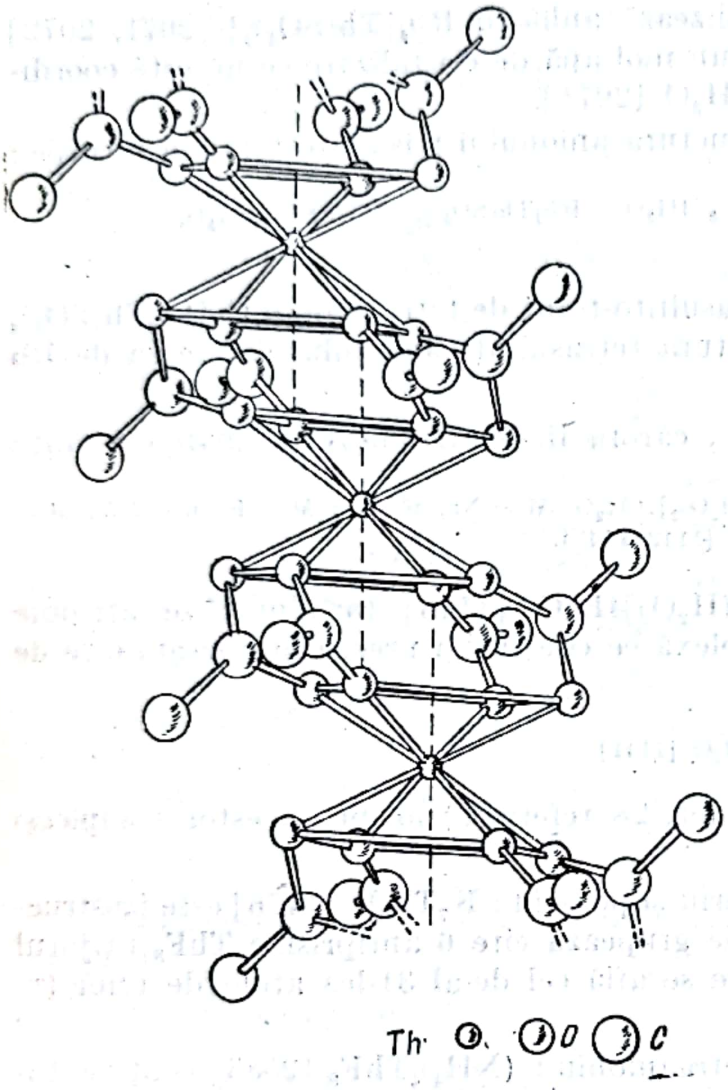


Fig. 205. — Secvența în lanțul de tetracarboxilat de toriu. Cei 4 carboxili ai acidului organic funcționează ca liganzi de punte (μ) cîte unul are simultan și o funcție chelatică (λ).

Această structură o au carboxilații de toriu următori:

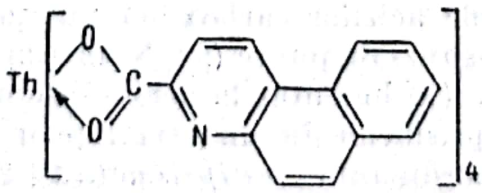
$[Th(OOC-R)_4]_n$: R = $-CH_3$ [1206], alchil $-CF_3$, $-CCl_3$ [1037],

îndreptățind formularea lor astfel: $[Th(\mu, \lambda\text{-}OCOR)(\mu\text{-}OCOR)_3]_n$ [895].

Lucrări preparative referitoare la această clasă de compuși, sînt:

$\{Th[OOC-CH_3]_4\}_n$ [421, 608, 895, 1037, 1476, 2066],

$\{Th[OOCC_2H_5]_4\}_n$ [2065], $Th[OOC-C_6H_5]_4$ [1476, 3194] și



[1859].

Acest din urmă chelat cu acidul 5,6-benzochinaldinic ar putea coordina în polimeri şi unii dintre atomii de azot heterociclici, crescînd coordinanţa toriului peste 8.

Capul de serie, formiatul de toriu, se cunoaşte ca di- şi trihidratat iar forma anhidră prezintă 5 modificaţii $Th[OOC-H]_4nH_2O$: n = 0 [637, 1987], n = 0, 2, 3 [423].

Dacă carboxilaţii superiori formează săruri complexe, cu 5 şi 6 anioni, penta- şi hexaacetato-toraţii, de pildă, cu N.C. = 10 respectiv 12, formiatul, în schimb, dă o sare dublă cu 8 moli de anion, în săruri tetraalcaline : $M_4[Th(OOCH)_8]$: M = Na, K,Rb [2060], Cs [1140, 2060] care ar putea avea minimum 8 şi maximum 16 atomi de oxigen coordinaţi, ca în formularea de mai sus.

S-au preparat de asemenea trifluoro- şi tricloro-acetatul :

$Th[OOC-CF_3]_4$ [1037, 2613], $Th[OOC-CCl_3]_4$ [1037].

Este interesant de urmărit un studiu comparativ al poziţiei maximului de vibraţie a carboxilului în perfluoro-carboxilaţii unor elemente, $\nu_{C=O}$[cm^{-1}]. Limitele între care se înscriu valorile acestei vibraţii sînt 1820 cm^{-1}, pentru carbonilul din acidul trifluoro-acetic în care dubla legătură este localizată la maximum şi vibraţia atomilor C şi O implicaţi în ea, necesită cea mai mare energie, şi 1630 cm^{-1} pentru carbonilul cu cea mai mare delocalizare a electronilor π, prin funcţionarea grupei carboxil chelatic bidentat, legătura π extinsă fiind simetrică în raport cu atomul de carbon al carboxilului. Legătura π în această situaţie este slăbită la maximum cînd cei doi atomi de oxigen ai carboxilului se coordinează echivalent la metalul central, rezultînd pentru limita inferioară o energie de vibraţie la 1630 cm^{-1}. Toate celelalte valori situîndu-se intermediar denotă o asimetrie mai mare sau mai mică, o localizare mai puternică sau mai slabă a dublei legături C=O, după cum rezultă din tabelul 31 [2614]. Din acest tabel reiese că la elementele tetravalente trecerea de la coordinanţa tetraedrică la cea dodecaedrică, respectiv antiprismatică, se petrece cu oarecare continuitate. Dacă, de pildă, atomii de oxigen carbonilic practic nu interacţionează, simetria fiind cea tetraedrică, la compuşii de Ge sau Sn, acest oxigen se coordinează slab rezultînd simetria dodecaedrică prin aplatizarea tetraedrului, formată de cei 4 atomi de oxigen legaţi covalent în poziţiile *B* (vezi fig. 120), astfel că ceilalţi 4 atomi de oxigen din carbonil pot ocupa poziţiile depărtate A ale dodecaedrului mult alungit. Dodecaedrul devine antiprismă la coordinare cu metalele de tranziţie Zr şi Hf. Pentru toriu există o mică diferenţă prin faptul că trifluoroacetatul este polimer, deci există şi atomi de oxigen neechivalenţi tricoordinaţi în structura sa.

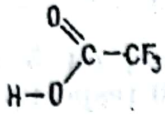
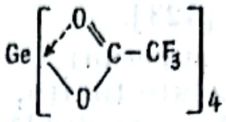
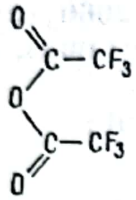
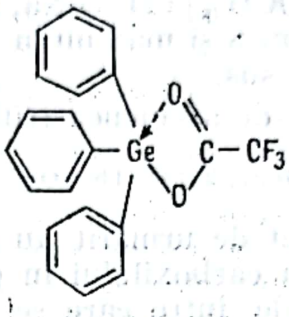
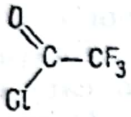
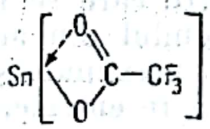
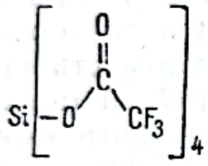
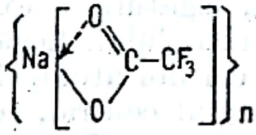
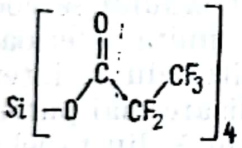
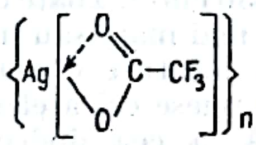
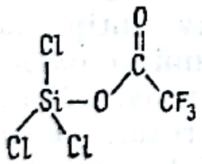
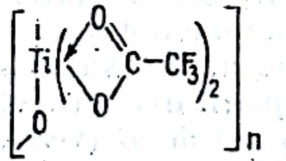
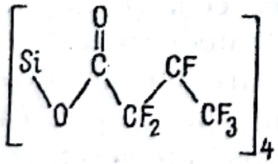
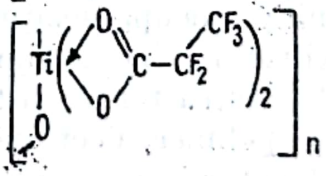
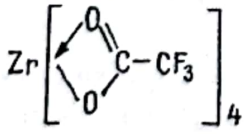
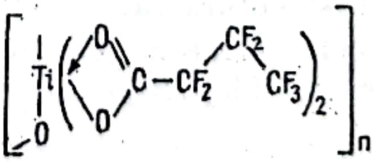
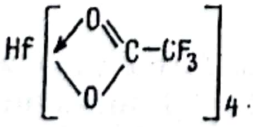
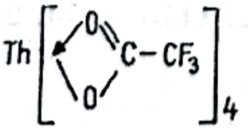
β-Dicetonele formează cu toriul *tetrakis-chelaţi antiprismatici*, cu formula generală : $Th[RR'pdn]_4$: R şi R' fiind alchil-, aril-, sau $-CF_3$ [3103].

Tetrakis-acetil-acetonatul de toriu cunoaşte două forme, una α izomorfă cu chelatul analog al ceriului(IV) [1174, 1944] şi uraniului(IV) [1174] şi a doua β, izomorfă cu chelaţii de zirconiu [672, 1173, 1174, 2788], hafniu [672, 2788] şi plutoniu [672, 797].

Scanned with OKEN Scanner

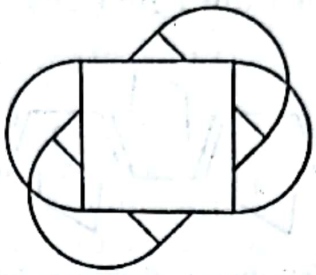
TABELUL 31

Numere de undă pentru vibrațiile $\nu_{C=O}$ a carboxilului anionului trifluoracetat în diverși compuși

Compusul	ν C=O [cm^{-1}]	Compusul	ν C=O [cm^{-1}]
	1820		1770
	1818		1745
	1811		1750
	1815		1689
	1805		1660
	1800		1630
	1785		1640
	1630		1640
	1630		
	1640		

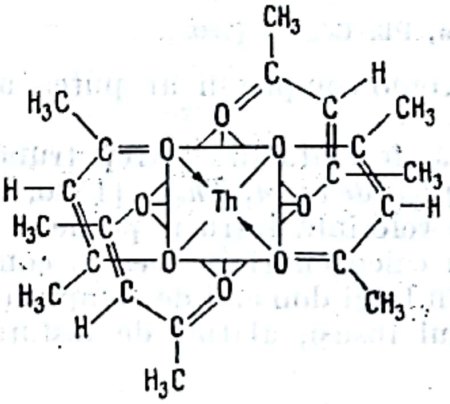
Scanned with OKEN Scanner

Această formă β este descrisă ca fiind antiprismatică distorsionată [672, 1173, 2788] prin întinderea muchiilor *s* (v. p. 146), în număr de patru tinzînd către o simetrie dodecaedrică de coordinare (D_2) [2788]. Chelatul, văzut din direcţia uneia din feţele pătratice se poate formula astfel, schematic *(a)* sau complet *(b)* :



a

În alte lucrări forma β e descrisă ca un chelat dodecaedric [1173, 1174]. (Această ambiguitate subliniază încă odată relativitatea formelor teoretice care se găsesc distorsionate în anumite substanţe date). Prin simplă şedere la temperatura camerei forma β trece în forma α[1174, 1944].



[2768]

b

Simetria antiprismatică de coordinare s-a atribuit şi pentru tetrakis-dibenzoilmetanato-toriu şi acesta izomorf cu aceiaşi chelaţi de Ce(IV) şi U(IV) : $Th[dbm]_4$ [3103].

Izomorfismul chelaţilor de Th, Ce(IV) şi U(IV) este confirmat de mai multe lucrări [3103, 3239, 3240] dar chelatul de ceriu(IV) este caracterizat prin simetrie *dodecaedrică* [3240]. Prin aceasta se iveşte încă un caz de ambiguitate asupra formei de coordinare.

Coordinarea *antiprismatică+1* în reţele stratificate de tip *PbFCl* revine unor halogeno-nitruri şi unor „pnigogeno"-calcogenuri :

ThNX : X = Cl, Br, I [1517, 1518]

ThXY : Y = P, As ; X = S, Se ; Y = Sb, X = Se, Te ; Y = Bi, X = Te [1402].

Geometria de coordinare antiprismatică+1 s-a găsit pentru tetrakis-(8-hidroxi-chinolinato)-toriul cristalizat cu 2 moli de dimetil-sulfoxid $\{[(H_3C)_2SO]Th\ [oxin]_4\} \cdot OS(CH_3)_2$ [2795].

Simetria *dodecaedrică* de coordinare pentru toriu se realizează frecvent atît în reţele cît şi în complecşi. Tetraclorura $ThCl_4$ [461, 462, 2076,

2101] și tetrabromura de toriu $ThBr_4$ [459, 2619] au rețele tridimensionale de dodecaedri.

Coordinare dodecaedrică are toriul în forma β a bromurii sale [2619]. Hexafluoro-toratul de dipotasiu forma izostructurală cu K_2ZrF_6 este alcătuit din lanțuri indefinite de dodecaedri înlănțuiți avînd comune cîte o muchie *m* după schema din figura 206.

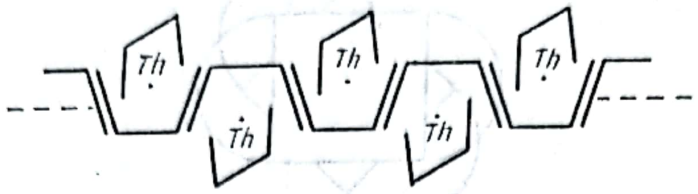


Fig. 206. — Înlănțuirea dodecaedrilor ThF_8, prin muchiile *m*, în K_2ThF_6.

Fiecare colț este ocupat de cîte un atom de fluor, iar ionii de potasiu își găsesc loc între lanțuri.

Hexafluoro-toraţii metalelor bivalente au numere de coordinație mari pentru Th și anume 9 + 2 pentru complecșii :

$M^{II}ThF_6$: M^{II} = Ca, Sr, Ba, Pb, Cd, Eu [2603].

Hexacloro- și hexabromo-complecșii ar putea avea însă N.C. = 8 pentru toriu [449].

O structură frecventă, formată din întrepătrunderea dodecaedrilor cu octaedri este aceea a *fosfurii de toriu*, Th_3P_4 [1580, 1665, 1974]. Această structură a devenit tip de referință întrucît pe de o parte practic toate lantanidele și actinidele au calcogenuri de această construcție [1665], iar pe de altă parte ea există în largi domenii de compoziție și chiar în soluții solide [2340]. Pentru toriul însuși, alături de fosfură, numai arseniura mai are această rețea :

Th_3E_4 ; E = P, As [3255].

Rețeaua *zirconului* este proprie ortosilicatului și ortogermanatului de toriu. Sînt substanțe izomorfe [2224, 2929] deși se pare că există mici diferențe în rețelele lor $ThEO_4$: E = Si [1552, 2224, 2689, 2696, 2929], Ge [231, 1552]. Aceeași structură o are fosfatul dublu de calciu și toriu $CaTh(PO_4)_2$ [1091] iar ortogermanatul de toriu $ThGeO_4$ [1552] poate avea și rețeaua de tip *scheelit*.

Alți compuși cu rețele similare sînt $Na_2Th(MoO_4)_3$ [1012] și $Na_4Th(MoO_4)_4$ [1012, 2231].

Toriu coordinat dodecaedric se află și în dimolibdatul său $Th(MoO_4)_2$ [2996].

Divanadatul de toriu ThV_2O_7 [2425] conține vanadiul coordinat tetraedric iar toriul cu coordinanța 8, fără specificarea formei poliedrice.

Ca impuritate, toriul este inclus în unele rețele de tip *piroclor* [2921, 2922, 2927].

Simetria de coordinare din *tribromura de plutoniu* o au unii atomi de toriu în dodecasulfura de heptatoriu Th_7S_{12} [917, 3278, 3279], ca și analogul respectiv de selen Th_7Se_{12} [3279].

Coordinanța metalului are valorile 8 și 9, așa cum se redă aceasta în formula de coordinație următoare: $Th^{[8]}_{3}Th^{[9]}_{4}S^{[5]}_{12}$. Alături de toriul coordinat în formă de *prismă trigonală*+*3*, toriul octacoordinat are simetrie de *prismă trigonală*+*2*.

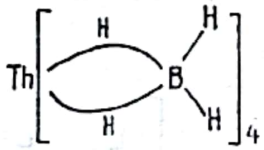
Trihidratul formiatului de toriu este cu structură de $PuBr_3$, în care anionii formiat sînt de punte, atomii lor de oxigen asigură coordinanța 8 a metalului $\{Th[OOCH]_4\}_n \cdot 3nH_2O$[107].

Liganzii organici care formează tetrakis-chelați cu simetrie S_4 dodecaedrică sînt dietilditiocarbamatul $Th[SSC-N(-C_2H_5)_2]_4$ [167, 311, 455, 456, 457, 2458]. S-a stabilit că în inelele chelatice sînt incluse 4 din cele 8 muchii *g* ale dodecaedrului (vezi fig. 134).

Tetraoxalato-toratul tetrapotasic, $Th[C_2O_4]_4K_4 \cdot nH_2O$: n = ? [410, 911], n = 0 [1500], n = 4 [1499, 2057, 3262], n = 5 [1499] conține toriul coordinat dodecaedric, dar prin muchiile *m*, ale poliedrului [1499] (v. fig. 133a). S-au determinat constante de stabilitate pentru complecșii oxalici [2783] și se cunosc numeroase săruri, prin sinteză [2056, 2057, 2064].

Complexul toriului cu β-izopropil-tropolonă este foarte probabil dodecaedric în soluție de cloroform și antiprismatic în dimetil-sulfoxid (probabil că doi moli din acest ligand ridică coordinanța toriului la 10-antiprismatică+2) : $Th[\beta\text{-}iT]_4$ [3222].

Dintre combinațiile toriului cu octacoordinanță posibilă pentru metal sînt de menționat cele care urmează. Combinația cea mai volatilă cunoscută pentru toriu este tetrakis-[tetrahidruroboratul] de toriu. În acest complex fiecare anion se poate lega de metal prin 2 sau prin 3 atomi de hidrogen. Rezultă coordinanța 8 respectiv 12 :



[1352, 3173]

Cu un exces de tetrahidruroborat se pot obține și complecși de forma $[NR_4]Th(BH_4)_5$: R = alchil, $LiTh(BH_4)_5$ și $Li_2Th(BH_4)_6$ [888], cu cîte 3 punți de hidrogen la toriu care ridică acestuia N.C. la 18.

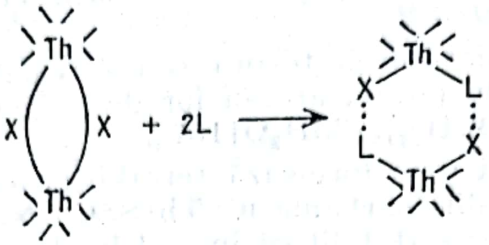
Torocenul, complexul de tip sandwich cu ciclooctatetraena, este format din inele plane octaatomice, astfel că simetria acestui compus este D_{8h}, avînd coordinanța la Th egală cu 16.

$Th(C_8H_8)_2$ [142, 2465]

Liganzii monodentați care se coordinează la toriu se pot lega de acesta prin atomii de oxigen sau azot.

Complecși cu liganzi coordinați prin oxigen. Cei mai numeroși compuși de adiție îi formează halogenurile de toriu. Precum se știe, halogenul în halogenura anhidră este un ligand de punte avînd față de toriu coordinanța 2. Aducții pot lua naștere prin faptul că halogenul poate trece la

coordinanţa unu faţă de toriu dacă intervine la coordinare un ligand, ce se poate reda schematic astfel :

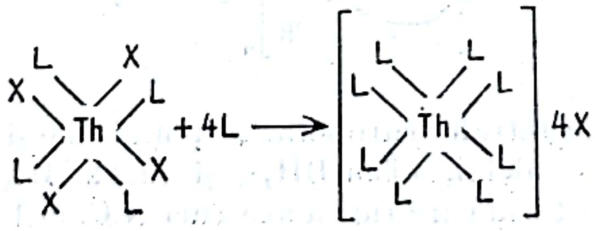


Între halogenul X şi ligandul L se pot stabili, după caz, fie legături de hidrogen, fie forţe van der Waals. Dacă atomii de halogen devin integral monocoordinaţi faţă de toriu stoechiometria aductului este ThX_4L_4.

Sînt posibile structuri intermediare pentru care numai o parte din punţile de halogen se suprimă, rezultînd stoechiometrii intermediare : ThX_4L (**I**), ThX_4L_2 (**II**) şi ThX_4L_3 (**III**) cărora le corespund formulele coordinative $Th(\mu\text{-}X^{[2]})_3X^{[1]}L^{[1]}$; $Th(\mu\text{-}X^{[2]})_2X_2^{[1]}L_2^{[1]}$ şi $Th(\mu\text{-}X^{[2]})X_3^{[1]}L_3^{[1]}$ admiţînd că numărul de coordinaţie la toriu nu se schimbă (suma coordinanţei liganzilor = 8).

Primul dintre tipurile de compuşi poate avea o reţea stratificată, al doilea o structură în lanţ, iar cel de-al treilea ar fi un dimer, după numărul atomilor de halogen rămaşi de punte.

Un număr încă mai mare de liganzi decît 4 la un mol de tetrahalogenură poate însemna fie o coordinare directă la atomul metalic, crescînd numărul de coordinaţie al acestuia, fie o substituire a coordinării halogenului cu ligandul faţă de care manifestă o afinitate mai mare, caz în care — la limită — coordinanţa poate să rămînă 8. Schematic o substituire totală se poate reda astfel :



Complecşii în care octacoordinanţa toriului este foarte probabilă sînt, de pildă, următorii : $ThX_4(H_2O)_4$: X = F [809], Cl [173] şi $ThX_4(H_2O)_8$: X = Cl [2540], Br [2063].

Un număr mai mare de molecule de apă poate însemna depăşirea coordinaţiei 8 sau reţinerea unei părţi în reţea prin legături de hidrogen (mai puţin probabil), ca în compuşii $ThCl_4 \cdot 9H_2O$ [2540, 2541]; $ThX_4 \cdot 10H_2O$: X = Cl, Br [2540]; $ThBr_4 \cdot nH_2O$: n = 9, 11 [2541]. Fluorurile duble, ca săruri alcaline hidratate, pot fi de asemenea cu octacoordinanţă la toriu : $KThF_5 \cdot H_2O$ şi Rb $ThF_5 \cdot 3H_2O$ [2540]. Aceste săruri conţin anioni polimeri ca şi clorura bazică octahidratată, de compoziţie: $Th(OH)_2Cl_2 \cdot 8H_2O$ [2541] constituită, probabil, din polimer cationic.

Substanțe organice ca alcooli, aldehide, cetone sau amide, ca și dimetilsulfoxidul se pot coordina la metal, întocmai ca apa. Se cunosc combinațiile cu stoechiometriile următoare :

$ThCl_4.4S : S = CH_3OH$, $(CH_3)_2CHOH$ [390], C_2H_5OH [390, 1476, 2540], n-C_4H_9OH [390, 2540], $C_6H_5CHCHCHO$ [2532], CH_3COCH_3 [1476, 2540], $CH_3COC_6H_5$ și $(C_6H_5)_2CO$ [1476]

$ThBr_4.4C_6H_5CHO$ [3269].

Din date preparative și spectre IR se cunoaște existența cationului de toriu octacoordinat cu piridin-N-oxid : $Th[ONC_5H_5]_8^{4\oplus}$ [2441]. Dimetilformamida și dimetilacetamida se coordinează la toriu, în complecșii :

$\{Th[OCHN(CH_3)_2]_8\}_3[Cr(NCS)_6]_4$ [1995], $ThCl_4[OCCH_3N(CH_3)_2]_4$ [169, 172, 173, 2045], $ThI_4[OCCH_3N(CH_3)_2]_4$ [171] și $[Th(NO_3)_4]_2[OCCH_3N(CH_3)_2]_5$ [172].

Ureea ca ligand, coordinat la toriu prin atomul de oxigen (confirmat prin numeroase lucrări asupra spectrelor IR, ale complecșilor) generează numeroși complecși [2061, 2062]. Pentru octacoordinanță cei mai semnificativi sînt :

$Th[O=C(NH_2)_2]_8X_4$: X = Cl, Br, I [589, 2063], NO_3 [1068]

$(H_2O)_2Th[O=C(NH_2)_2]_6X_4$: X = Cl, Br, I [589, 2063], NO_3 [589, 1068, 2063],

$(H_2O)_4Th[O=C(NH_2)_2]_4X_4$: X = Cl, I [589], Br, NO_3, NCS [589, 2063].

Ultimele două formule sînt valabile dacă ureea funcționează monodentat. Dacă oxigenul ureei ar fi de punte s-ar realiza coordinanța 8 fără participarea atomilor de halogen, care astfel ar fi implicați în afară prin legături de hidrogen. Oricum, această posibilitate nu trebuie exclusă fără a avea date experimentale univoce, întrucît se cunosc alcoxizii de toriu în care, prin polimerizare cu oxigen de punte, coordinanța predominantă este 8, $[Th(O-R)_4]_n$ [383].

Se cunoaște un aduct al tetraclorurii de toriu cu trimetil-uree în raport molar de 1 : 4, $ThCl_4[OCNH(CH_3)N(CH_3)_2]_4$ [175].

Cu dimetil-sulfoxid ca ligand s-au preparat complecși ai clorurii și bromurii de toriu, dar coordinanța 8 revine doar la unii dintre ei :

$ThCl_4nOS(CH_3)_2$: n = 3 și 5 [168]

$ThBr_4nOS(CH_3)_2mH_2O$: n = 4, m = 4; n = 6, m = 3; n = 8, m = 10; n = 10, m = 4,5 [1449]

$ThX_4[OS(CH_3)_2]_n(H_2O)_m$ [2059], în care X = Cl, Br, I, NO_3 și în funcție de X, n este 1, 2, 3, 6, 7, 8, 9 10 sau 11.

Complecși cu liganzi coordinați prin azot. Liganzii monodentați ce se coordinează prin atomul de azot pot fi amoniacul și aminele, nitrilii, piridina, ca liganzi neutri și tiocianatul ca anion. Amoniacul formează un aduct cu tetraclorura coordinîndu-se în proporție de 8 moli : $ThCl_4 \cdot 8NH_3$ [1943]. Cu aminele s-au sintetizat complecși ca :

$ThCl_4.4R$: R = CH_3NH_2, $C_6H_5NH_2$ [1943, 2110], $C_2H_5NH_2$, n-$C_3H_7NH_2$ [1943]; $ThBr_4.4R$: R = $C_2H_5NH_2$ [1943] $C_6H_5NH_2$ [1943, 3269].

Acetonitrilul este ligand în următoarele halogenuri ale toriului : $ThX_4 \cdot 4CH_3CN$: X = Cl [169, 457], Br [169, 457, 3269] și I [170, 457], iar piridina formează sarea complexă

$\{Th[py]_8\}_3[Cr(NCS)_6]_4$ [1995].

Complecşii tiocianatului de toriu se cunosc în număr mare. Spectrele IR atestă mereu că azotul se coordinează la metal [1579] şi nu sulful din anion. Se discută existenţa legăturilor π şi simetria lor pentru diverse configuraţii de octacoordinaţie (cubică, antiprismatică şi dodecaedrică) [3093].

Săruri obţinute sînt :

$M_4[Th(NCS)_8].2H_2O$: M = Na [2069], Rb, NH_4 [2068, 2069], Cs [108, 2067, 2068, 2069]

$K_4[Th(NCS)_8].nH_2O$: n = 0 [1578], 2 [108], 3,5 [2068]

S-au preparat şi complecşi micşti în care un anion $SCN^{\ominus}$ poate fi înlocuit cu un ligand monodentat, cum este apa sau dimetilacetamida. Formula generală a ionului complex este : $[Th(NCS)_n(L)_{8-n}]^{(4-n)\oplus}$ [173,589].

În stare solidă s-au obţinut următorii compuşi :

$Th(NCS)_4(H_2O)_4$ [2067, 2068]

$Th(NCS)_4[OC(CH_3)N(CH_3)_2]_4$ [2069]

$Na_2[Th(NCS)_5(OH)(H_2O)_{2-3}]$ [2068]

$Rb[Th(NCS)_5(H_2O)_3]$ [2068]

$(NH_4)_3[Th(NCS)_7(H_2O)].nH_2O$: n = 4 şi 6 [2068]

Tiocianatul complexat cu uree şi apă ar putea avea coordinanţa 8 dacă se leagă de toriu două feluri de liganzi, dar ar putea fi şi 12 dacă toţi liganzii sînt coordinaţi (această ambiguitate încă există) : $(H_2O)_4Th(NCS)_4[OC(NH_2)_2]_4$ [589, 2063].

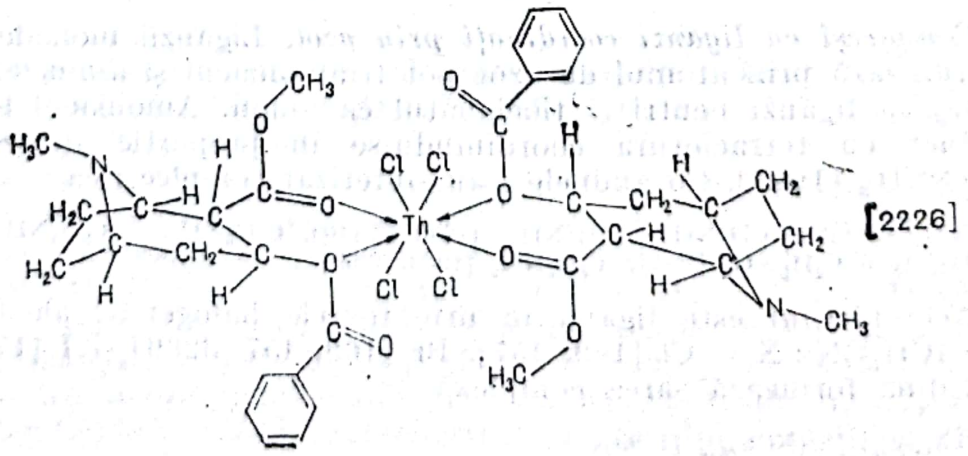
Un ligand coordinat prin carbon la toriu este ciclohexilizonitrilul care cu tetraiodura de toriu formează aductul : $ThI_4[CNCH(CH_2)_5]_4$[1837].

Complecşi ai toriului cu inele chelatice

a) *Produşi de adiţie la clorură şi produşi de substituţie parţială.* Tetraclorura de toriu adiţionează salicilaldehidă, salicilat de metil, cocaină, 1,10-fenantrolină sau baze Schiff pentru a forma complecşi, probabil octacoordinaţi, ca aceia formulaţi mai jos :

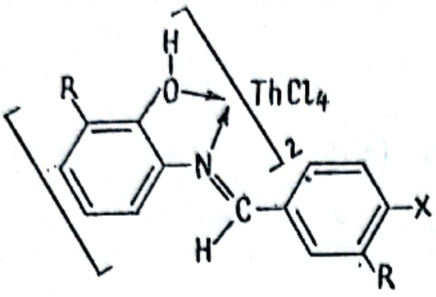
$[o\text{-}OCH-C_6H_4-OH]_2ThCl_4$ [1476, 2540]

$[o\text{-}OC(OCH_3)C_6H_4-OH]_2ThCl_4$ [1476]



[2226]

$[ophen]_2ThCl_4$ [979]



X = H, NO_2, $N(CH_3)_2$, OCH_3

R = H, NO_2 [2204]

Acești complecși în loc să fie chelați ar putea fi polimeri,(vezi și p.454). Se cunoaște un aduct al tetraclorurii de toriu cu *8 moli* de 8-hidroxichinolină : $[Hoxin]_8ThCl_4$ [1008], dar nu e sigur că în acest compus se coordinează ambii atomi ai ligandului.

Produși de substituție parțială s-au izolat următorii :

$[o\text{-}OC(OCH_3)C_6H_4OThCl_3]_n$ (polimer ?)

$\{[o\text{-}OC(OCH_3)C_6H_4O]_2ThCl_2\}_n$ (filiform ?)

$\{[o\text{-}OC(OCH_3)C_6H_4O]_3Th\text{-}\mu\text{-}Cl\}_2$ (dimer ?) și

$[(o\text{-}OCH-C_6H_4O)_2ThCl_2]_n$ (filiform ?) [1476]

b) *Tetrakis-chelați.* Iodatul $Th[IO_3]_4$ [2945] și azotatul anhidru de toriu $Th(NO_3)_4$ [956] sînt probabil chelați cu inele tetraatomice.

Compușii următori :

$Th(NO_3)_2[OC(NH_2)_2]_6(NO_3)_2$, $(H_2O)_2Th(NO_3)_4[OC(NH_2)_2]_2$ și

$(H_2O)Th(NO_3)_4[OC(NH_2)_2]_3$ [1068]

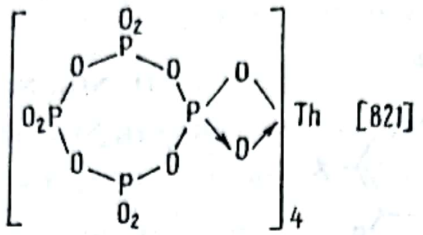
sînt considerați cu octacoordinanță la toriu, pe baza spectrelor I.R. Însă în alți complecși s-a stabilit că nu se poate afirma univoc din aceste spectre dacă azotatul este mono- sau bidentat. Cei mai mulți dintre complecșii cu azotat au anionul coordinat prin cîte 2 atomi de oxigen. S-ar putea deci ca în complecșii de mai sus ai toriului cu azotat coordinat și cu uree numerele de coordinație să fie 10, 11 și 12, iar în complexul $Th(NO_3)_4[OC(NH_2)_2]_2 \cdot H_2O$ [1068] coordinanța toriului să nu fie 7 ci 11.

Există un azotat bazic caracterizat ca binuclear avînd două grupe OH de punte :

$Th_2(OH)_2(NO_3)_6(H_2O)_6.2H_2O$ [1496].

Sarea de toriu a tetrametafosfatului ciclic, $Th(PO_3)_4$ ar putea conține toriul octacoordinat fie într-o rețea tridimensională, metalul fiind legat de fiecare ciclu anionic prin cîte un atom de oxigen, fie în straturi cînd toriul

se fixează de 4 anioni prin cîte doi atomi de oxigen ce includ inele chelatice tetraatomice, ca în schema următoare :



[821]

ceea ce este plauzibil întrucît s-a stabilit în soluţie existenţa tetrakis[dimetil-fosfato]-toriului : $[(CH_3O)_2POO]_4Th$ [1854].

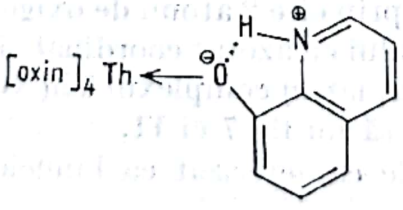
Natura polimeră în stare cristalină, cu detalii structurale, s-a determinat pentru compuşii preparaţi ce urmează : $[(RO)_2POO]_4Th$: R = CH_3, n-C_4H_9 [1528], aceştia conţinînd punţi duble în *trans*, iar în compusul $[(RO)(R'O)POO]_4Th$: R = CH_3, R' = $CH(CH_3)_2$ [1528] se găsesc trei inele chelatice tetraatomice şi un singur ligand funcţionează ca ligand de punte. S-au obţinut şi caracterizat şi alţi compuşi similari [1528].

Anionul carbonat formează complecşi cu toriul [911, 2064]. S-au pus în evidenţă, tetrakis-şi pentakis-carbonato-anioni ai toriului, ce există în soluţie, evidenţiaţi prin titrare la înaltă frecvenţă [2578]. Tetrakis-anionul $[Th(CO_3)_4]^{4\ominus}$ este probabil solvatat aşa că depăşeşte coordinanţa 8 pentru toriu. În stare solidă s-a izolat o sare cu guanidină, $Th(CO_3)_5[H_2NC(NH_2)_2]_6.4H_2O$ [3091].

Chelaţi cu cicluri pentaatomice formează toriul cu tropolona, cupferonul, 8-hidroxichinolina (şi derivaţii acesteia) în compuşii :

Th[T]$_4$ [866, 2114, 2587], Th[γ-iT]$_4$ [1420, 2109], Th[tio-T]$_4$ [2111], Th[cupferon]$_4$ [1096] şi Th[oxin]$_4$ [90, 949, 1008, 1011, 3192, 3193, 3195].

Adesea aceşti chelaţi trec cu exces de ligand cu destulă uşurinţă în pentakis-chelaţi ai toriului, realizînd coordinanţa 10. Tetrakis-oxichinolinatul reţine slab un mol de oxină [182] (pe care-l pierde la 80°C) [3192], ceea ce reiese şi din determinările structurale care arată că cel de-al cincilea ligand este coordinat prin atomul de oxigen şi cu protonul transferat la azotul heterociclic :



[2]

Acelaşi tetrakis-chelat coordinează doi moli de dimetilsulfoxid care par a nu fi coordinaţi nici ei la metal : $Th[oxin]_4[(H_3C)_2SO]_2$ [694].

Se poate obţine în tub închis un clorotris-chelat cu toriu octacoordinat, deci dimer : $\{[oxin]_3Th\text{-}\mu\text{-}Cl\}_2$ [1008].

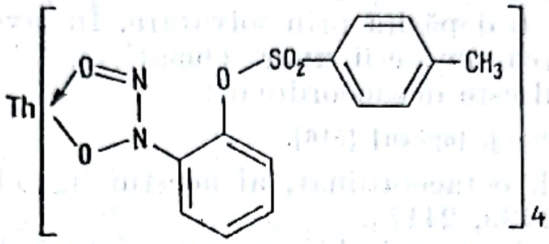
Tetrakis-chelaţi ai toriului se mai cunosc cu unii derivaţi ai 8-hidroxichinolinei [2]. Asemenea liganzi sînt 2-metil-8-hidroxichinolina (8-hi-

droxi-chinaldina), 5,7-dicloro- şi 5,7-dibromo-8-hidroxichinolina şi acidul 8-hidroxichinolin-5-sulfonic, în chelaţii :

$Th[2\text{-}CH_3-oxin]_4$ (2337, 3195], $Th[5,7\text{-}(Cl)_2-oxin]_4$ [869, 2043, 2587, 3192], $Th[5,7\text{-}(Br)_2-oxin]_4$ [2043] şi $Th[5\text{-}SO_3-oxinH]_4$ [2476].

Pentru unii dintre aceşti complecşi s-au determinat constantele succesive de stabilitate K_1-K_4 [869, 2476, 2587].

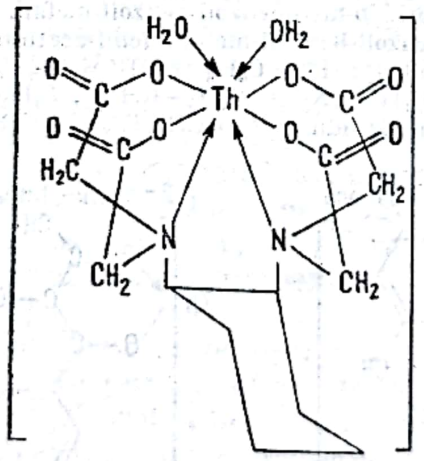
Fenoxiacetatul de toriu este de asemenea un complex intern, octacoordinat: $Th[OOCCH_2OC_6H_5]_4$ [1690] ca şi N-nitrozo-N[2(*p*-tolilsulfonil)-oxifenil]-hidroxilaminatul



[223]

Bis-ftalocianinatotoriul, obţinut din tetraclorură sau mai bine, din tetraiodură cu dinitril-ftalic, este probabil cu toriul anturat antiprismatic : $[Fc]_2Th$ [1838].

Unii complexoni formează cu toriul complecşi octacoordinaţi. Acidul etilendiaminotetraacetic, $EDTAH_4$, şi acidul-*trans*-1,2-diamino-ciclohexan-N,N,N′,N′-tetraacetic formează complecşi interni cu 2 moli de apă ce completează coordinanţa la 8, simetria de coordinare fiind probabil dodecaedrică : $(H_2O)_2Th[EDTA]$ [429] şi



[2731]

Complexul de toriu cu EDTA fixează chelatic bidentat 1,2-di-hidroxi-benzendisulfonatul(3,5), formînd anionul :

$\{[EDTA]Th[(SO_3)_2C_6H_2(OH)_2]\}^{4\ominus}$ [543].

Acidul dietilentriamino-N,N,N′,N″,N″-pentaacetic, $DTPAH_5$, fiind octadentat nu mai reţine în chelatul cu toriu, molecule de apă sau alt ligand, octacoordinanţa toriului fiind completată de la un singur anion :

$\{Th[DTPA]\}^{\ominus}$ [359, 2046, 2999].

Această saturare internă a coordinanţei face ca acest chelat să fie unul dintre cei mai stabili cunoscuţi [2999], constanta lui de stabilitate fiind mai mare de 10^{27}.

În soluţii bazice acest anion fixează încă un anion hidroxil, toriul ajungînd astfel la N.C. = 9 : $[Th(DTPA)(OH)]^{2\ominus}$ [359].

Chelaţii β-dicetonici ai toriului au format obiectul multor lucrări cu caracter mai general fie de ordin preparativ [1505], fie de detalii de structură, ca de exemplu studiul legăturilor de hidrogen [757] sau urmărirea magnetismului, a spectrelor şi altele [1410, 1984, 2345, 3270].

Acetil-acetonatul de toriu cunoscut de multă vreme [949, 1495] a fost studiat în soluţie, determinîndu-i-se constantele succesive de stabilitate K_1—K_4 [1451, 2584, 2585, 2586, 2588] sau urmărind substituţia cu trifluoro-acetil-acetonă [2346]. În astfel de soluţii coordinanţa 8 pentru toriu este plauzibil a fi depăşită prin solvatare. În favoarea acestui fapt pledează şi posibilitatea obţinerii unor chelaţi cu un ligand bidentat neutru în care metalul este decacoordinat :

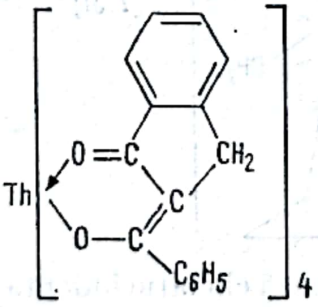
$LTh[Ttfac]_4$: L = [dipy], [ophen] [516].

Tetrakis-chelatul, octacoordinat, al acestui ligand poate fi de asemenea obţinut [360, 1135, 2417].

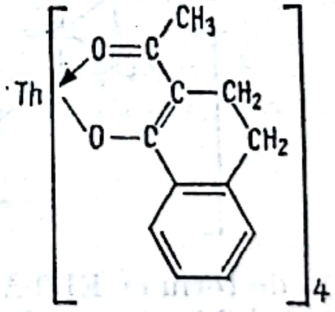
Alţi complecşi β-dicetonici obţinuţi prin sinteză derivă de la următorii liganzi :

1,1,1-trifluor-acetil-acetonă : $Th[tfacac]_4$ [2346];
1,1,1,2,2,3,3-heptafluoro-7,7-dimetil-octandionă(4,6) (perfluoro-butanoil-pivaloil-metan): $Th[RR'pdn]_4$: R = C_3F_7 şi R = $C(CH_3)_3$ [2943];
2,2,6,6-tetrametil-heptandionă(3,5) (dipivaloil-metan) : $Th[hmacac]_4$ [2943];
benzoil-acetonn : $Th[bac]_4$ [1003, 1194, 2417, 2591, 3242, 3243];
dibenzoil-metan, $Th[dbm]_4$ [2417];
p-metoxibenzoil-acetonă şi *p*-metoxibenzoil-benzoil-metan : $Th[RR'pdn]_4$: R = CH_3, C_6H_5 şi R′ = *p*-$CH_3OC_6H_4$ [3242, 3243];
m-nitrobenzoil-benzoil-metan, *p*-nitrobenzoil-benzoil-metan, 3-brom-4-metoxibenzoil-benzoil-metan, 3-nitro-4-metoxibenzoil-benzoil-metan, fenil-acetilbenzoil-metan, 1-[2-furil]-3-fenil-propandionă(1,3) : $Th[RR'pdn]_4$: R = C_6H_5 şi R′ = *m*-, *p*-NO_2—C_6H_4—, CH_3O—C_6H_3Br—, CH_3O—C_6H_3—(NO_2), C_6H_5—CH_2—, C_4H_3O(furil) [3242, 3243];
ferocenilbutandionă(1,3): $Th(RR'pdn)_4$: R = CH_3, R′ = $C_5H_4FeC_5H_5$ [3241];

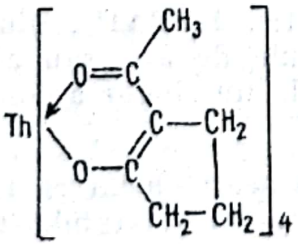
2-benzoil-1-indanonă



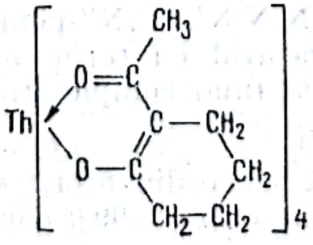
2-acetil-tetralonă



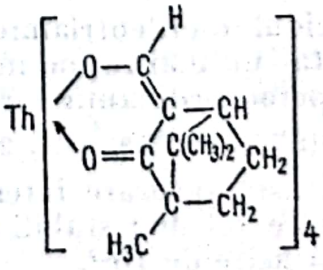
2-acetil-ciclopentanonă



2-acetil-ciclohexanonă

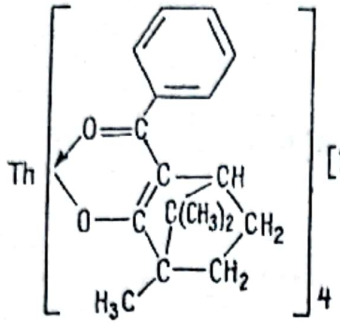


3-hidroximetilen-camfor



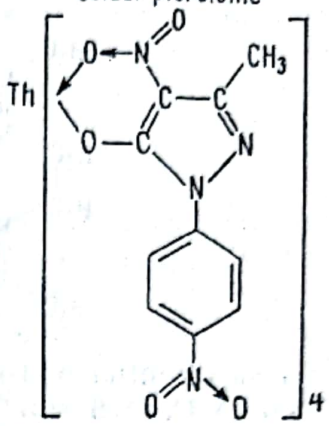
[3242,3243]

3 – benzoil – camfor



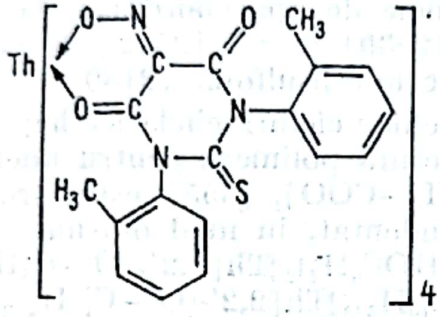
[1820,3242,3243]

acidul picrolonic



[848]

acidul di-ortotolil-tiovioluric



[2802]

În toţi aceşti chelaţi toriul este octacoordinat în formă de antiprismă sau dodecaedru, sau, mai probabil, forme intermediare distorsionate.

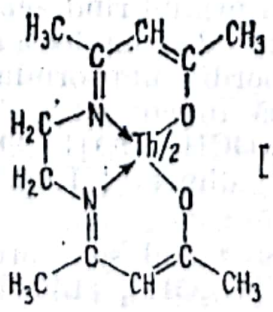
Alţi chelaţi preparaţi sînt cei ai acizilor salicilic $Th[o\text{-}HOC_6H_4COO]_4$ şi *o*-metoxibenzoic $Th[o\text{-}CH_3O{-}C_6H_4{-}COO]_4$ pentru care s-au determinat constantele succesive de stabilitate $K_1{-}K_4$ [1363].

Tetrakis-antranilatul de toriu $Th[o\text{-}H_2N{-}C_6H_4{-}COO]_4$ este similar [771], probabil cu punţi de carboxil, ca o primă posibilitate.

Este la fel posibil ca inelele chelatice să se formeze cu grupele carboxil, care funcţionează bidentat, întrucît s-au obţinut complecşi şi cu izomerii *meta* ai acizilor respectivi şi chiar cu acidul *trans*-cinamic pentru care există valori pentru constantele $K_1{-}K_4$. Formularea deci s-ar putea face pentru complexul cu acidul *m*-hidroxibenzoic, de pildă astfel : $Th[m\text{-}OOCC_6H_4{-}OH]_4$.

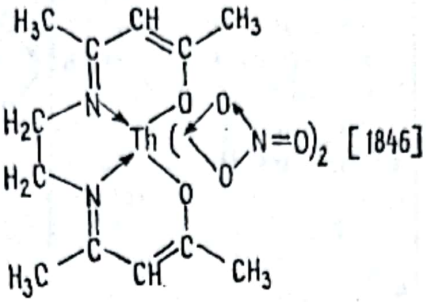
O a treia posibilitate ar fi cînd unul sau mai mulţi din atomii de oxigen ar funcţiona ca atomi de punte, într-o structură polimeră.

Bis-chelaţi ai N,N'-etilen-bis-(acetil-acetoniminei) se formează în topitură din acetil-acetonat cu etilendiamină, pe la 250°C. Aceasta este o reacţie cu caracter general şi se cunosc mulţi compuşi de acest fel. Octacoordinanţa se realizează cu atomii de oxigen şi de azot :



[1846]

În soluție metanolică s-a obținut dinitrato-monochelatul :



[1846]

Tris-[pirocatechinato]-toratul de diamoniu hidratat este, probabil, polimer și are N.C. = 6 sau are și molecule de apă coordinate la toriu $Th[o\text{-}O-C_6H_4-O]_3(NH_4)_2 \cdot nH_2O$: n = 5 [2539], n = 7 [2542]. Se cunosc complecși de acest fel și cu acidul pirocatechin-disulfonic [2130].

S-au sintetizat săruri în care s-ar închide cicluri chelatice heptaatomice, de aceea este mai probabilă o structură polimeră pentru unele cel puțin. Ftalatul de toriu $Th[o\text{-}OOC-C_6H_4-COO]_2$ [355] este probabil polimer întrucît carboxilii funcționează bidentat, în mod obișnuit. Triscomplecșii cu 2,2′-dihidroxibifenil, $[2,2'\text{-}(HOC_6H_4)_2]Th[2,2'\text{-}(O-C_6H_4)_2]_2$, cu 2,2′-dihidroxibinaftil, $[2,2'\text{-}(HO-C_{10}H_6)_2]Th[2,2'\text{-}(O-C_{10}H_6)_2]_2$ și cu 1,8-dihidroxinaftalen $[1,8\text{-}(HO)_2C_{10}H_6]Th[1,8\text{-}(O)_2C_{10}H_6]_2$ sînt probabil polimeri [73].

Pentru pozițiile grupelor OH în 1 și 8 rezultă cicluri hexaatomice în care ele pot fi probabil legate chelatic, în monomer [73].

O structură similară are probabil percloratul de tetrakis[2, 2-bipiridil-N,N′-dioxid]-toriu : $Th[(O)_2dipy]_4(ClO_4)_4$ [1853].

Studii privitoare la comportarea ionului de toriu în soluție sînt numeroase. Printre acestea se numără preocupări privind mecanismul de precipitare al hidroxidului [2393], polimerizări incipiente ale cationului bazic, pentru care se admit, ca specii predominante, tetramerii $[Th_4O_4]^{8\oplus}$, respectiv $[Th_4(OH)_8]^{8\oplus}$ [2620] formarea de complecși micști, ca de pildă cel dintre azotatul de uranil și azotatul de toriu 1 : 1: $Th(NO_3)_4 \cdot UO_2(NO_3)_2$ [1216] sau extracții în solvenți neapoși, cu utilizări în chimia analitică [2095].

Depășirea coordinanței 8 în soluție este foarte probabilă, întrucît mulți compuși au și în stare solidă toriul coordinat cu mai mult de 8 atomi, ca de pildă în azotatul penta- sau hexahidratat în care metalul are coordinanța 11. Totuși există multe dovezi că unii liganzi pot asigura toriului și în soluție, chiar dacă nu exclusiv, cel puțin în parte octacoordinanță. Printre acești liganzi se numără în primul rînd acizii α-hidroxi-carboxilici. Cîteva lucrări care se ocupă cu astfel de complecși au pus în evidență existența unor complecși în care octacoordinanța toriului nu este exclusă. Astfel, cu acidul glicolic toriul se izolează în compușii : $Th[OOCCH_2OH]_4 2H_2O$, $[H_2O](HO)Th[OOCCH_2OH]_3$, $[O_2NOCH_2COO]Th(OH)(H_2O)[OOCCH_2OH]_2$ [1549], și în compusul probabil dimer $\{[HOCH_2COO]_2(H_2O)_2Th\mu\text{-}O\}_2$ [1549].

Cu acidul α-hidroxiizobutiric toriul se coordinează în soluție, formînd o sare neutră : $Th[OOCC(CH_3)_2OH]_4$ [1368].

Acidul malic și acidul tartric în special formează săruri bazice, cunoscute în număr mare. Cu acidul malic s-au izolat hidroxo-complecși hidratați ca :

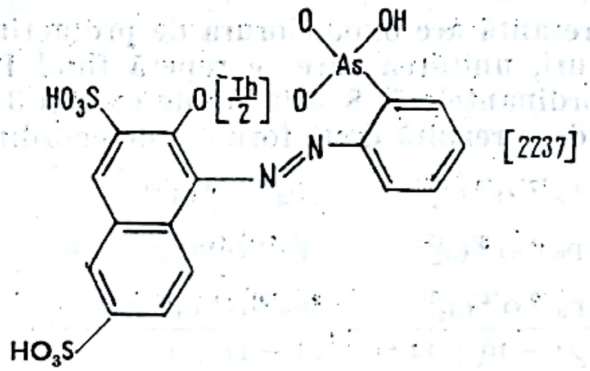
$(HO)_2Th[OOCCH(OH)CH_2COO]_2Na_2 \cdot 4H_2O$,
$(HO)_2Th_2[OOCCH(OH)CH_2COO]_3 \cdot 4H_2O$ și
$(HO)Th[OOCCH(OH)CH_2COO]_2Na \cdot 6H_2O$ [3327].

S-a izolat și o sare cu acidul mucic :

$(HO)_2Th\{OOC[CH(OH)]_4COO\}_2Na_2 \cdot 10H_2O$ [3328].

Complecșii toriului cu acidul tartric sînt studiați de mulți autori încă de multă vreme, în special sărurile bazice [294, 434, 637, 1229, 2540]. Tartratul bazic, insolubil în apă, se dizolvă în exces de tartrat alcalin sau acid tartric [433], ceea ce denotă complexarea anionului la toriu. S-au întreprins și studii relativ recente [2424, 3330] și s-a putut izola un tartrat neutru, $Th[OOCCH(OH)CH(OH)COO]_2$ [2397].

În soluție s-a pus în evidență un complex al toriului cu 2 moli de 1-(*o*-arsonofenilazo)-2-naftol-3,6-disulfonat :



[2237]

complex în care toriul poate fi prins în chelat cu număr de coordinație 8.

Esteri ai acidului fosforic se pot coordina la toriu din săruri diferite. Astfel, azotatul de toriu complexat cu liganzi ca metilen-difosfonați de tetraalchil de tipul $(RO)_2POCH_2PO(OR')_2$, unde $R = R' = C_2H_5$, $(CH_3)_2CH$, n-C_4H_9, n-C_5H_{11}, n-C_6H_{13}, $C_2H_5CHCH_3$, n-$C_4H_9 - CH - CH_3$, $(CH_3)_2CHCHCH_3$; $R = C_2H_5$, $R' = (CH_3)_2CH$; $R = n$-C_4H_9, $R' = C_2H_5CHCH_3$ care funcționează bidentat, au fost cercetați prin spectrele de rezonanță magnetică nucleară [2769].

În rezumat, se poate constata că toriul în compușii săi are obișnuit coordinanța cuprinsă între 6 și 12 dar coordinanțele 8 și 9 sînt cele mai frecvente. Numerele de coordinație mai mari decît 9 sînt mai frecvente decît cele mai mici decît 8. Coordinanța 8 se situează ca o valoare inferioară a numerelor de coordinație curente ale acestui element.

4.3.22. PROTACTINIUL

Valențe : 4, 5

91 Pa

Coordinanțe : 6—12

În stare elementară, protactiniul metalic are o structură cubică cu interior centrat, deformat, și anume comprimat după una din axe rezultînd o structură tetragonală cu interior centrat, în care N.C. trebuie considerat 10 întrucît distanțele interatomice sînt :

8 vecini la 3,212 Å și 2 vecini la 3,238 Å [3282].

Determinări de raze X arată că la ridicarea temperaturii această structură tetragonală tinde către cea cubică cu interior centrat (investigații făcute pe intervalul 18—1055°C) [1926]. Ca și la toriu, nu se cunosc compuși ai protactiniului la gradul de oxidare 3, tipic și general pentru un element actinidic. Compușii săi îl includ la gradele de oxidare 4 și 5.

Compuși octacoordinați ai protactiniului(IV). Simetrie cubică are probabil bioxidul, cu rețeaua *fluorinei*, PaO_2 [3159, 3279], iar coordinare *antiprismatică* revine fluorurii PaF_4 [1551, 3279] și iodurii PaI_4 [460], acești compuși fiind izotipi cu halogenurile respective ale toriului.

Antiprismatic pare a fi și octafluoro-protactinatul de tetraamoniu (izostructural cu cei de U—Am), $(NH_4)_4PaF_8$ [128, 2306, 2559]. În același tip de sare toriul are numărul de coordinație 9 [2306].

Rețeaua de *PbFCl* este proprie oxosulfurii, PaOS [3279]. Tetraclorura $PaCl_4$ [3175, 3279] și tetrabromura $PaBr_4$ [459, 461, 462] sînt dodecaedrice.

Rețeaua *zirconului* o au silicatul $PaSiO_4$ [1552] și germanatul $PaGeO_4$ [1552] care poate fi și distorsionat, de tip *scheelită*.

O rețea interesantă are oxodiclorura de protactiniu $(PaOCl_2)_n$ [807], alcătuită din lanțuri, unitatea care se repetă fiind $Pa_3O_3Cl_6$. Atomii de protactiniu au coordinanțele 7, 8 și 9, cei de oxigen 3 și 4 iar cei de clor 2 și 3. Din aceste date rezultă două formule de coordinație posibile :

$Pa^{[7]}O^{[3]}Cl_2^{[2]}$	$Pa^{[7]}O^{[3]}Cl_2^{[2]}$
$Pa^{[8]}O^{[3]}Cl_2^{[2]}$	$Pa^{[8]}O^{[4]}Cl_2^{[2]}$
$Pa^{[9]}O^{[4]}Cl_2^{[3]}$	$Pa^{[9]}O^{[4]}Cl^{[2]}Cl^{[3]}$
N.C. = 24 = 10 + 14 sau	24 = 11 + 13

Prima din aceste posibilități pare mai plauzibilă întrucît este mai simetrică, astfel încît formula de coordinație se poate scrie :

$$[Pa^{[7]}Pa^{[8]}Pa^{[9]}O_2^{[3]}O^{[4]}Cl_4^{[2]}Cl_2^{[3]}]_n$$

Anionul hexahalogeno-protactinat fiind polimer, ar putea avea coordinanța opt : $[PaX_6]^{2\ominus}$: X = Cl, Br, I [459] ca și complecșii tetrahalogenurii cu 2 sau 4 moli de ligand PaX_4nL : n = 2 și 4 ; L = ligand monodentat [259]. De pildă, cu acetonitril se cunosc aducții $PaX_4 4CH_3C{\equiv}N$: X = Cl, Br, I [460] ; X = Cl, Br [454].

Chelați s-au preparat cu tenoiltrifluoroacetonă (tenoil-trifluoro-metil-propandionă) : Pa[Ttfac]$_4$ [379] și cu 5,7-dibrom-8-hidroxichinolină care se adiționează la hexahidroxo-complex, $(HO)_6Pa[5,7(Br)_2oxinH]H_2$ [2096].

Tropolona reacționează similar : Pa[T]$_4$ [463].

Compuși octacoordinați ai protactiniului(V). Oxid de lantanid, de alt metal trivalent topit împreună cu o cantitate echimolară de pentoxid formează compusul $M_2^{III}O_3 \cdot Pa_2O_5$ sau $M^{III}PaO_4$ [1450]. Această clasă de compuși are structură de *fluorină*. Se pot obține și soluții solide avînd această rețea pentru un interval larg de concentrații, ceea ce deosebește fundamental pentoxidul de protactiniu de cei ai niobiului și tantalului (care formează rețele de tip perovskit) [1450].

Scanned with OKEN Scanner

Cel mai mult au fost studiați fluoro-complecșii protactiniului cu cationi alcalini [129]. Se cunosc sărurile: Li_3PaF_8 [127, 451, 452]; Na_3PaF_8 [127, 451, 542, 453, 489] (pentru Na_3PaF_8 s-a stabilit aceeași structură ca pentru Na_3UF_8 [127] care la rîndu-i este de tip CaF_2 [2564]); K_3PaF_8 [452]; Rb_3PaF_8 [127, 2304]; Cs_3PaF_8 [452].

S-au determinat constantele K_1-K_8 de formare ale fluoro-complexului [489] și se cunosc complecși cu 6 și cu 7 ioni de fluorură [127, 452, 489, 2304]. Aceștia sînt probabil polimeri astfel că N.C. este mai mare decît 6 sau 7. Rețelele acestor complecși ar putea fi (ca și în cazul analogilor cu uraniu) tot de tip CaF_2 cu o parte din locuri rămase libere. Sarea de rubidiu a acidului hexafluoro-protactinic, $RbPaF_6$ [507], s-a cercetat cu raze X și s-a stabilit că într-însa există lanțuri de dodecaedri, similar cu K_2ZrF_6, înlănțuirea făcîndu-se prin muchiile *m* comune. Între lanțuri ionii de rubidiu au N.C. = 10.

Deși de aceeași stoechiometrie, sărurile analoage ale niobiului și tantalului au o structură fundamental diferită fiind formate din anioni discreți octaedrici [507].

Se cunosc și săruri ale anionului octacloro-protactinic(V) $[PaCl_8]^{3\ominus}$ [165] care este probabil monomer. De pildă, s-a izolat sarea de tetrametilamoniu $PaCl_8[N(-CH_3)_4]_3$ [448].

Se cunosc tetrakis-chelați ai protactiniului(V) cu dietilditiocarbamat și cu tropolonă, în sărurile: $Pa[SSCN(C_2H_5)_2]_4X$: X = Cl, Br [1300]; $Pa[T]_4X$: X = Cl, Br, ClO_4 [463].

Deși în prezent există încă puține date asupra coordinării protactiniului, totuși este netă tendința mult mai accentuată a acestui element către octacoordinanță decît a toriului.

4.3.23. URANIUL

Valențe: 0, (2), 3, 4, 5, 6

92 U

Coordinanțe: 6—12

În stare metalică uraniul prezintă trimorfism, în funcție de temperatură. Forma γ este cea cubică cu interior centrat:

$$\alpha\text{-U} \underset{}{\overset{660^\circ}{\rightleftharpoons}} \beta\text{-U} \overset{760^\circ}{\rightleftharpoons} \gamma\text{-U} \qquad [3177]$$

ortorombic tetragonal cubic centrat intern

Aliajul de uraniu cu molibden este de tip $MoSi_2$, MoU_2 [2104, 2554] iar cel cu siliciu are două forme:

α-USi_2 — de tip $ThSi_2$, [1732, 3197] și β-USi_2 — de tip AlB_2 [3197].

De tip AlB_2 mai sînt aliajele UB_2 și UHg_2 [3197].

Nu se cunosc pînă în prezent aliaje de uraniu cu structură de CsCl. La gradul de oxidare zero, formează un tetrakis-chelat cu α,α′-bipiridil $U[dipy]_4$ [1320] care cu litiul în tetrahidrofuran formează în absența aerului : $U[dipy]_4Li[O(CH_2)_4]_{3.5}$ [1323]. Cu sodiul în condiții similare se prepară : $U[dipy]_4Na_4[O(CH_2)_4]_8$ [1323].

Halogenurile uraniului trivalent au structuri diferite în funcție de natura halogenului. Triflorura conține uraniul cu N.C. = 11 (prismă trigonală+5), triclorura și tribromura sînt cu uraniul coordinat după prisma trigonală+3 și numai triiodura are o structură de $PuBr_3$, cu coordinanță *prismatic trigonală+2* [3274].

Trisulfura de diuraniu are o structură de Th_3P_4 cu modificările pe care le are și Ce_2S_3 [3274]. S-au studiat soluții solide cu această rețea între calcogenuri ale lantanidelor și cele de uraniu *bivalent* :

Ln_2X_3-UX X = S, Se, Te [765]

$Ln_2X_3-U_3X_4$: Ln = lantanid, Sc, Y

Cei mai mulți compuși octacoordinați îi formează uraniul la gradele de oxidare 4 și 6, în special în combinațiile uranilice. Se cunosc compuși octacoordinați și la uraniu(V).

4.3.23.1. Octacoordinanța uraniului(IV). Chimia coordinativă a uraniului tetravalent este trecută în revistă într-o lucrare de disertație [2209].

Simetria *cubică* de coordinare a uraniului(IV) în rețea de tip CaF_2 o au bioxidul de uraniu UO_2 [3159, 3279], „albastrul de ceriu și uraniu" $Ce^{IV}U^{IV}O_2$ sau $Ce^{III}U^{V}O_4$ [2566, 3279], ca și unii oxizi micști nestoechiometrici în soluții solide, cu goluri anionice :

$UO_2Ln_2O_3$ și $UO_{2+x}Ln_2O_3$: Ln = lantanid, Sc, Y [3029]; $MgU_3O_{9.09}$ și $(Mg,U)O_{2+x}$ [2373] și altele [2073, 2373]; UTe_3O_8 și UTe_3O_9 [1041].

Se cunoaște și un formiat de uraniu trivalent, $U(OOCH)_3$ [1492], care în stare polimeră — de pildă filiformă — ar putea conține generatorul de complex cu coordinanța 8, cu geometrie *octaedrică+2* în analogie cu carboxilații filiformi ai U(IV) v.p. 435 și fig 205).

Un fluoro-oxid de uraniu de tip CaF_2, $UO_2F_{0.25}$ [1555] conține, probabil, uraniu(IV) și uraniu(V) pentru care formula ar fi $(UO_2)_3UO_2F$ sau este un compus la gradele de oxidare IV și VI : $(UO_2)_7UO_2F_2$.

Întrucît se știe că în celula elementară este conținut un singur atom de fluor — inclus în golurile interreticulare — este mai probabilă existența uraniului pentavalent în acest compus.

În cantități mici uraniul se poate găsi chiar în rețeaua fluorurii de calciu, de stronțiu sau de bariu [248].

Hexafluoro-complecșii alcalini ai uraniului cunosc multe forme cristaline. Dintre ele, au simetrie de CaF_2 γ-Na_2UF_6 [1299, 3279] și α-K_2UF_6 [3279].

Scanned with OKEN Scanner

Aranjamentul ionilor de sodiu este reprezentat în figura 207 sub forma proiectată a rețelei:

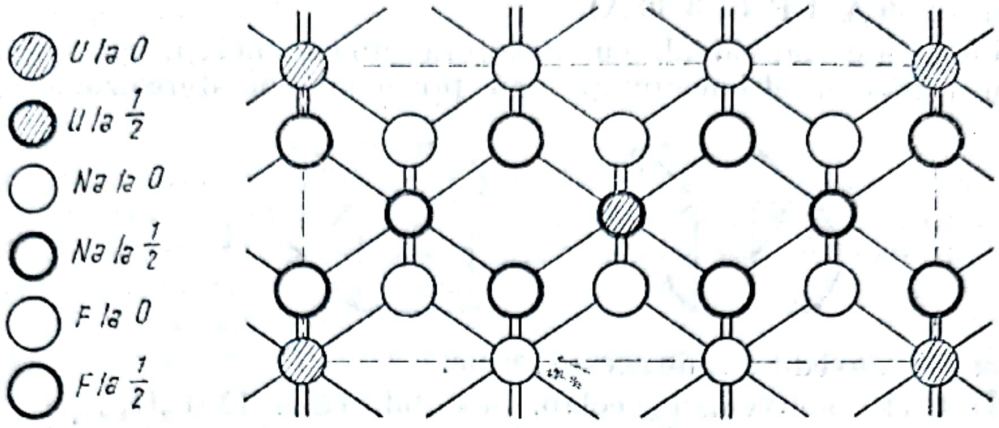


Fig. 207. — Proiecția structurii cristaline a γ-Na_2UF_6. Înălțimile ionilor sînt date în fracțiuni din înălțimea axei *b*, perpendiculare pe planul hîrtiei [3179].

În sarea de potasiu a formei γ din hexafluoro-uranat există un aranjament dezordonat pentru ionii de potasiu și cei de uraniu.

Se cunoaște structura heptafluoro-uranatului trisodic [3286].

Relația dintre rețeaua acestui complex și cea a fluorinei rezultă din figura proiectivă 208.

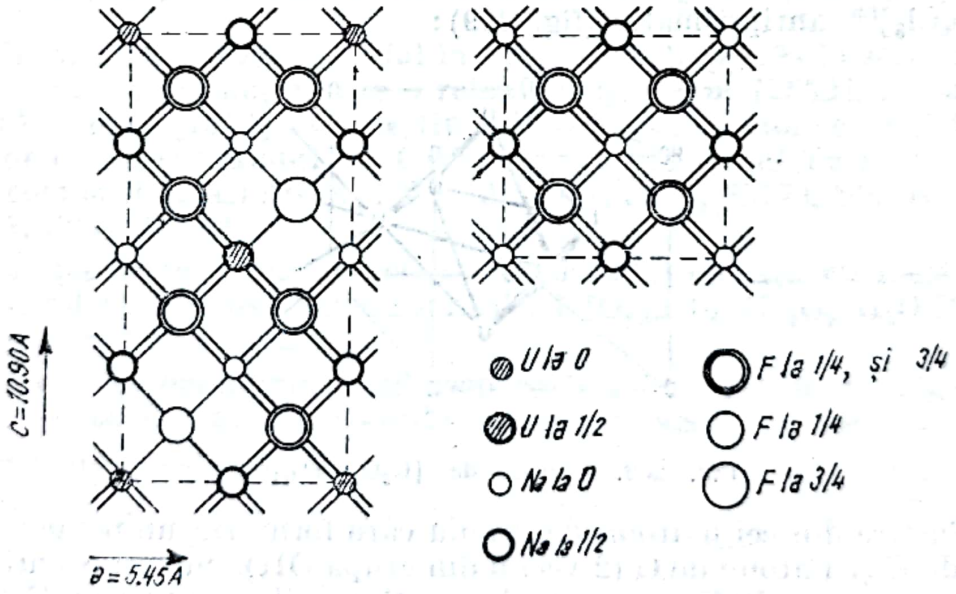
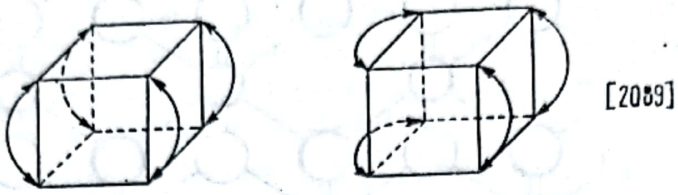


Fig. 208. — Proiecția după 010 a structurii cristaline a Na_3UF_7 tetragonale, în stînga la care se referă legenda: înălțimile sînt fracțiuni de *b* (5,45 Å), perpendiculare pe planul hîrtiei. În dreapta este arătată, pentru comparație, proiecția structurii fluorinei (cubice) în care înălțimile atomilor sînt indicate la fel ca pentru Na_3UF_7 (cu Ca în loc de Na și U) [3179].

După cum se vede, această rețea este cu goluri anionice, din care lipsește fiecare al optulea, numerele de coordinație pentru atomii metalici fiind numai 7.

Octafluoro-complecşi se cunosc în sărurile de litiu şi de amoniu: M_4UF_8 : M = Li [474], NH_4 [128, 2305, 2306]. Anionul $UF_8^{4\ominus}$ din sarea de litiu are o coordinare *prismatic trigonală +2* de tip $PuBr_3$ (8 F la distanţă de 2,21—2,39 Å, 1 F la 3,30 Å).

Complecşi individuali cu structură cubică, chelaţi, nu se cunosc. Pentru tetrakis-acetil-acetonaţi s-au prevăzut doi stereoizomeri:



[2089]

care nu s-au dovedit a fi de aceste forme.

În 1971 Countryman şi colab. au stabilit că în $[N(C_2H_5)_4]_4[U(NCS)_8]$ anionul este monomer, de simetrie aproape perfect cubică, legăturile U—NCS fiind liniare [714] (după axele ternare ale cubului).

Coordinare *antiprismatică* are uraniul(IV) în tetrafluorura sa, UF_4 [123, 1551, 1721, 2977, 3279] şi în unele săruri bazice [1830]. Sulfatul de uraniu(IV) tetrahidratat este format din antiprisme izolate $U(SO_4)_2 4H_2O$ [1583, 1826], ceea ce înseamnă că anionii de sulfat se leagă chelatic $[H_2O]_4U[O_2SO_2]_2$. Dihidroxo-sulfatul de uraniu, $U(OH)_2SO_4$ [1825], este izomorf cu sulfatul analog de toriu (v. fig. 204) şi, prin urmare, alcătuit din lanţuri de antiprisme. Există un sulfat bazic hexamer: $U_6O_4(OH)_4(SO_4)_6$ [140, 1082, 1826, 1828] alcătuit dintr-un cation de tip cuşcă întocmai ca $[Mo_6Cl_8]^{4\oplus}$ antiprismatic (fig. 209):

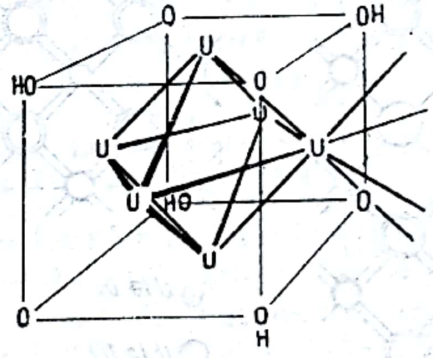


Fig. 209. — Cuşca de $[U_6O_4(OH)_4]^{12\oplus}$.

Fiecare din cei 6 atomi de uraniu care formează un octaedru are 4 vecini de U şi 4 atomi de O (2 vecini din grupa OH). Simetrie antiprismatică pentru uraniul(IV) s-a semnalat în fluorurile complexe: $(NH_4)_4UF_8$ [2559], Tl_4UF_8, $Tl_7U_6F_{31}$ (v. şi p. 152) [143] şi $UF_4 \cdot 2{,}5H_2O$ [376]. În acest din urmă compus sînt două specii de U(IV), dintre care unul are 8F vecini.

Dintre chelaţii β-dicetonici, tetrakis-acetil-acetonatul U[acac]$_4$ are structura descrisă, simetria fiind cea antiprismatică pentru forma α, izomorfă cu cea de Th (vezi şi p. 417 formula) [1174, 1944, 3003]. Probabil că aceeaşi geometrie de coordinare revine uraniului şi în tetrakis-chelaţii

următori : $U[RR'pdn]_4$: $R = CH_3$ şi $R' = C_6H_5$ [1194], $R = n\text{-}C_3F_7$ şi $R' = (CH_3)_3C$, precum şi $R = R' = (CH_3)_3C$ [2943].

Reţeaua de tip PbFCl cu coordinanţă *antiprismatică+1* revine următorilor compuşi de U(IV) :

UOS [3159] şi UNX: X=Cl [1516, 1517], Br[1517], I [1516] ca şi în compuşii în care formal ar fi pentavalent, cum sînt UPX: X=S, Se; UMX: M=As, Sb, X=S, Se, Te; UBiTe [1402].

Coordinare *antiprismatică+2* în lanţuri polimere, ca şi toriul (p. 414 fig. 205) are uraniul în tetraacetat $[U(OOC-CH_3)_4]_n$ [421, 895, 1172, 1206, 1481, 1804], acetaţii funcţionînd ca liganzi de punte şi cîte unul şi chelatic. Aceeaşi structură revine şi altor carboxilaţi : $U(OOC-R)_4$ [2268].

Sinteze ale unor tetracarboxilaţi (care există în trei modificaţii) [420, 423, 1987] s-au efectuat cu mult timp înainte, altele sînt de dată recentă :

$U(OOC-R)_4$ [420, 423, 1492, 2526], diformiat bibazic-dihidratat $(HO)_2(H_2O)_2U(OOCH)_2$ [2527], acetat $U(OOCCH_3)_4$ [306, 2528, 2718], propionat $U(OOCCH_2CH_3)_4$ [2718], lauriat $U[OOC(CH_2)_{10}CH_3]_4$, miristat $U[OOC(CH_2)_{12}CH_3]_4$, palmitat $U[OOC(CH_2)_{14}CH_3]_4$ şi stearat $U[OOC(CH_2)_{16}CH_3]_4$[306].

Acetatul e insolubil în benzen pe cînd carboxilaţii superiori se dizolvă uşor. Aceştia în soluţii de C_6H_6 sînt probabil monomeri, deci cu uraniul octacoordinat. S-au mai obţinut cîteva săruri bazice, cu siguranţă polimere :

$[(HO)U(OOCCH_3)_3]_n$, $[U(O)(OOCCH_3)_2]_n$, $[U_2O_3(OOCC_2H_5)_2]_n$ şi $[(HO)_2U(OOCC_2H_5)_2]_n$ [2718].

Simetrie *dodecaedrică* de coordinare are tetraclorura UCl_4 [2076, 3279].

Uraniul(IV) însoţeşte toriul în silicat $USiO_4$ [2929] în soluţii solide. Ortosilicatul de uraniu(IV) are o reţea de tip *zircon* [1552], iar ortogermanatul $UGeO_4$ [1552] este de tip *scheelit*. Asemănător este şi fosfatul dublu de calciu şi uraniu(IV) : $CaU(PO_4)_2$ [1091]. Tipul Th_3P_4 îl au unii dintre compuşii binari : U_3X_4 : X = As [981, 3255, 3277], Sb, Bi [3255], Te [981, 3255, 3277].

Complecşi *dodecaedrici izolaţi* sînt probabil chelaţii cu inele triatomice din tetrakis-peroxo-anionii sărurilor $U[O_2]_4Rb_4 \cdot 4H_2O_2 3H_2O$ [3291] şi $U[O_2]_4[H_2NC(NH_2)_2]_4$ [2517].

Sarea de guanidiniu fiind remarcabilă printr-o mare stabilitate, pare să fie mai degrabă un compus uranilic (v. acolo, p. 451).

Se mai cunosc sărurile

$M^I_4UO_8 \cdot xH_2O$: M^I = Na, K ; $x \cong 10$ [921] ; $M^I_4UO_8 4H_2O_2 \cdot xH_2O$: M^I = K, Rb, x = 3 (Rb) [3291], M^I = K [2517] ; $Cu_2UO_8 \cdot 10H_2O$ [1978] ; $Ba_2UO_8 \cdot 8H_2O$ [1977] şi altele [1116].

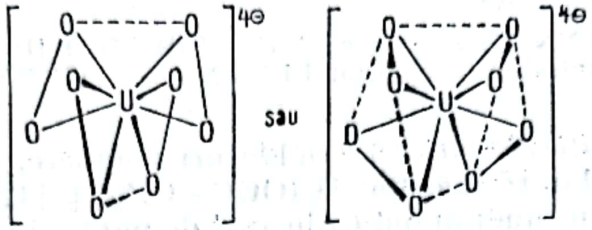
Un studiu se ocupă cu produşii de degradare a sărurilor care conţin anionul $[UO_5 3O]^{4\ominus}$ [1930].

Această formulare ar îndreptăţi interpretarea structurii ca aceea a unui compus uranilic-triperoxidic : $[UO_2(O_2)_3]^{4\ominus}$.

Pînă în prezent nu există date sigure privitoare la constituţia exactă a acestor săruri peroxidice, dar este de presupus că formele verzi să derive de la U(IV) tetraperoxidic, iar cele galbene-roşii, de la U(VI)-uranilic.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru ca cei 4 anioni peroxidici să fie legaţi echivalent de metalul central, ei trebuie să includă în ciclu fie muchiile *m*, fie 4 din cele 8 muchii *g* ale dodecaedrului :



O mai mare probabilitate există pentru chelatizare după muchiile *m*, deoarece prezintă o rigiditate, deci stabilitate mai mare. Cea mai mare parte dintre chelaţii a căror structură este cunoscută se formează astfel.

Dietilditiocarbamatul formează tetrakis-chelatul dodecaedric $U[SSCN(C_2H_5)_2]_4$ [167, 176, 311, 455, 456] izomorf cu cel de toriu, dar pe care protactiniul(IV) nu-l formează [167].

Este interesantă structura unor tetrakis-[-dialchil-fosfaţi] şi tetrakis-alchil[(alchil)-fosfonaţi] ai uraniului(IV). În asemenea compuşi se închid inele chelatice cu o parte din liganzi şi cu altă parte se formează punţi, ca în compuşii :

trans-$[(RO)_2POO]_2U[OPO(OR)_2]_2$: R = CH_3, *n*-C_4H_9 şi

trans-$[(RO)R'POO]_2U[OPO(R')(OR)]_2$: R = CH_3, R' = $CH(CH_3)_2$ [1528].

Esterul monometilic al acidului metil-fosfonic, esterul etilic al acidului etil-fosfonic şi cel *n*-butilic al acidului *n*-butil-fosfonic formează polimeri în amestec, atît printr-o singură punte cît şi prin două punţi [1528]. S-au preparat şi toţi compuşii de toriu analogi cu aceşti polimeri care prezintă aceeaşi structură cu cei de U(IV).

Patru cicluri chelatice pentaatomice le formează uraniul în tetraoxalato-uranaţi [949]. De geometria de coordinare a acestor compuşi s-a ocupat în anul 1943 Marchi, stabilind o coordinare deosebită de cea cubică sau prismatică trigonală, bipiramidată [1894, 1896]. Forma de coordinare dodecaedrică s-a stabilit mult mai tîrziu, pentru sarea tetrapotasică pentahidratată. Ciclurile includ muchiile *m* ale dodecaedrului: $U(C_2O_4)_4K_4 \cdot 5H_2O$ [1499, 1501].

Această sare a fost preparată încă la începutul acestui secol [1625, 1627, 2206, 2546], ca şi sarea de amoniu :

$U(C_2O_4)_4(NH_4)_4 \cdot xH_2O$ [2444, 2445, 2544], x = 6 şi 7 [2549] x = 3 [1138].

S-a obţinut sare de guanidiniu a aceluiaşi anion :

$[H_2N{=}C(NH)_2]_4U[C_2O_4]_4 \cdot 2H_2O$ [1138],

Alte săruri obţinute în aceeaşi perioadă sînt :

$U(C_2O_4)_4Ba_2 \cdot nH_2O$: n = 6 şi 9 [1626, 1627], 5 [1627] şi $U(C_2O_4)_4M^{II}M^{I}_8H_2O$: M^{II}, M^{I} = =Ca, Na [2547], Ca, K [2546] Sr, K [2545], iar sărurile $U(C_2O_4)_4[H_2NC(NH_2)_2]_4 \cdot 2H_2O$ [1138] şi $U(C_2O_4)_4[Pt(NH_3)_4]_2H_2O$ [1192] s-au sintetizat în timpul din urmă.

S-au obținut complecși în care alături de oxalat sînt legați și alți anioni, ca :

fluorura $F_4U(C_2O_4)_2(NH_4)_4 4H_2O$ [2207], oxidul : $U_2(C_2O_4)_4O(K)_2 7H_2O$ [2548, 2549], $U_2(C_2O_4)_4O(NH_4)_2 7H_2O$ [2549], tartratul : $\{[C_2O_4]_2UOOCCH(OH)CH(OH)COO]_2\}K_4 . 3H_2O$ [1193] sau citratul : $\{[C_2O_4]U[OOCCH_2C(OH)(COO)CH_2COO]_2\}K_4 . 3H_2O$ [1193].

Tartrato- și citrato-complecșii sînt probabil polimeri. Unii sulfato-complecși $U(SO_4)_4(NH_4)_4 \cdot xH_2O$ [2444] par să aibă analogie cu oxalato-complecșii, o dovadă în acest sens fiind mulțimea de sulfato-oxalato-complecși micști obținuți, ca de pildă cei cu stoechiometriile :

$Rb_4[U_2(C_2O_4)_3(SO_4)_3] . 6H_2O$; $(NH_4)_6[U_2(C_2O_4)_3(SO_4)_4] . 4H_2O$ și
$Rb_6[U_2(C_2O_4)_3(SO_4)_4] . 4H_2O$ [1145]

alături de alți compuși. În toți acești complecși apa completează coordinanța uraniului la 8, dacă aceasta nu este satisfăcută de anioni [1145].

Tetrakis-chelatul uraniului(IV) cu dibenzoil-metanul, U[dbm]$_4$, este dodecaedric [3240] la fel și tetrakis-β-izopropil-tropolonatul de uraniu(IV) U[β-iT]$_4$ [3222] în soluție de $CHCl_3$. Dizolvat în $OSCl_2$ are simetrie antiprismatică (probabil +2, prin coordinarea pe fețele pătratice ale antiprismei a 2 $OSCl_2$).

Aceeași simetrie dodecaedrică o are probabil și aductul tetraclorurii de uraniu cu *o*-fenilen-bis-(dimetil-arsina) : $Cl_4U[diars]_2$ [744].

Lanțuri dodecaedrice de UF_8 se află în Rb_2UF_6 [1685] și probabil în Tl_2UF_6 [143].

Disulfura de uraniu este dimorfă ; cea ortorombică, obișnuită, are structură de $PbCl_2$ (ca și ThS_2) cu N.C. = 9. Forma tetragonală conține în celula elementară 10 atomi de uraniu din care 8 au N.C. = 6 iar alții doi, statistic distribuiți, au coordinanță 8 [2510], rezultînd formula de coordinație $U_4^{[6]}U^{[8]}S_8^{[3]}S_2^{[4]}$.

Coordinanța 8 sau 6 în structura de tip *piroclor* și înrudite are uraniul în unele minerale complexe de pildă :

$(Ca,Na,Cs,K,Y,Th,U,Fe)(M_2O_7)$: M = Nb și Ta [2921]

$[Ce,Th,U,Ca][(Nb,Ta,Ti)_2O_6]$ [2922]

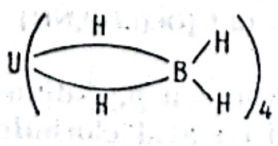
$(Y,U,Fe,Ti)[Ti_2O_6]$ [2922]

$(Y,Er,Ce,U,Pb,Ca)[(Ti,Nb,Ta)(O,OH)_6]$ [2922]

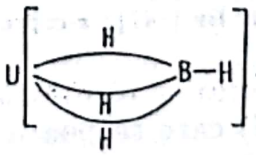
$[Y,Ce,Ca,Na,Th,U)[Ti,Nb,Ta)_2O_6]$ [2922]

Aceeași rețea o are și soluția solidă : $(U,Na)_{2-x}Nb_2O_{7-y}$ [592].

Există multe substanțe care conțin uraniul(IV) cu mare probabilitate octacoordinat. Astfel tetrakis-tetrahidruroboratul de uraniu este octacoordinat sau dodecacoordinat, după numărul atomilor de hidrogen de punte :



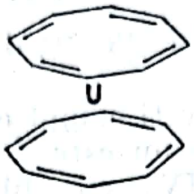
sau



[1352, 3172]

Coordinanţa 12 nu este exclusă, ea fiind întîlnită în reţeaua UH_3 în care hidrogenul este coordinat tetraedric cu uraniu (v. p. 215) [3184]. Nu este exclusă nici octacoordinanţa, la o anumită temperatură (vezi zirconiul, p. 481).

S-a obţinut un interesant complex de uraniu dintr-o nouă clasă de tip sandwich; bis-[ciclooctatetraenilen]-uraniul, uranocenul, din UCl_4 în care Cl s-a substituit cu dianionul ciclooctatetraenei, de simetrie D_{8h}:



[142,2464, 2465,2909]

Acest complex ar trebui considerat cu N.C. = 16, în care participarea în legături a orbitalilor atomici *f* ai uraniului, este probabilă.

Prin date spectrofotometrice s-au adus argumente pentru existenţa anionului

$$UCl_8^{4\ominus} \qquad [1199]$$

în topitură de eutectic LiCl + KCl. Complexarea UCl_4 cu exces de $AlCl_3$ în fază gazoasă s-a putut evidenţia prin absorbanţa şi valoarea presiunii amestecului [1200]. Octacoordinanţa ar putea fi posibilă, de pildă, astfel : $Cl_4U[(-\mu\text{-}Cl)_2AlCl]_2$.

Tot astfel, şi hexacloro- şi hexabromo-complecşii uraniului, dacă sînt polimeri pot avea N.C. = 8 [449].

S-au putut prepara mulţi aducţi ai sărurilor de uraniu(IV). Stoechiometriile acestor aducţi pot sugera în unele din ele, octacoordinanţă. Astfel, s-au pus în evidenţă unii produşi de hidroliză ai clorurii de uraniu, ca dimerii :

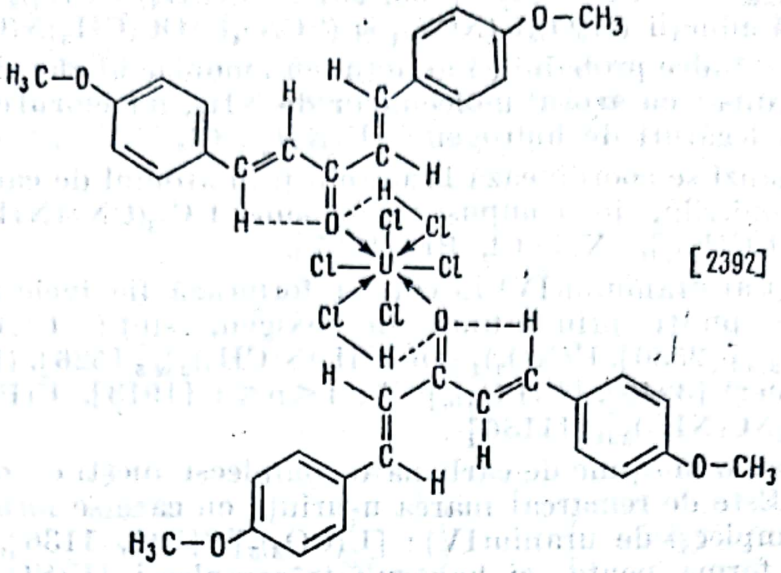
$[(H_2O)_6U(OH)_2U(OH_2)_6]Cl_6$ şi $[(H_2O)_6U(OH)_xCl_{1-x}]_2Cl_6$ [2717].

Dacă aducţii cu dimetilsulfoxid nu sugerează o coordinanţă de 8, fiind fixat în număr impar $UCl_4n[OS(CH_3)_2]$: n = 3, 5 şi 7 [168] alţi aducţi, în schimb, fac probabilă existenţa N.C. = 8. Printre ei se numără aducţii cu :

N-metil-acetamidă $Cl_4U[OC(CH_3)NH(CH_3)]_4$ [172];
dimetil-acetamidă $X_4U[OC(CH_3)N(CH_3)_2]_4$: X = Br [169], I [171]; difenil-formamidă $X_4U[OCHN(C_6H_5)_2]_4$: X = Cl, Br [847]; ε-caprolactamă : $Cl_4U[OC(CH_2)_4NH]$ [847].

Tetraclorura de uraniu formează un aduct cu *p,p'*-dimetoxi-dibenziliden-acetona (2 moli) care se poate izola şi cu acid clorhidric (2 moli)

în care este probabil octacoordinat :



[2392]

Compusul analog fără HCl ca să fie octacoordinat ar trebui să fie polimer filiform, cu cîte 2 atomi de clor de punte.

În dimerii

$\{X_4U[O=C(CH_3)N(CH_3)_2]_{2,5}\}_2$: X = Cl, NO_3 [171, 177]

coordinanța nu e clară și nici în monomerii

$X_4U[O=C(CH_3)N(CH_3)_2]_5$: X_4 = I_2Cl_2, I_3Cl [171].

Cu ureea se cunosc aducții: $Cl_4U[OC(NH_2)_2]_8\,3H_2O$, $Br_4U[OC(NH_2)_2]_8 2H_2O$ și $X_4U[OC(NH_2)_2]_8$: X_4=Br_4, I_4, Cl_3I [1139]. N-Metil-derivații ureei reacționează similar, obținîndu-se $Cl_4U[OC(NHCH_3)_2]_4$ și $Cl_4U[OC(NHCH_3)N(CH_3)_2]_4$ [175]. Dimetil-formamida formează sarea complexă $\{U[OCH\cdot N(CH_3)_2]_8\}_3[Cr(NCS)_6]_4$ [1995].

Liganzi cu azot coordinat la uraniu se cunosc în aducții :

$UCl_4 nNH_3$: n = 8 [2718], 4 [284]; $UCl_4\cdot 4[n\text{-}C_3H_7NH_2]$; $UCl_4\cdot 6[H_2N-NH_2]$ [1523]; $UX_4\cdot 4[CH_3-C\equiv N]$: X = Cl, Br [169, 454, 847].

Aducții cu cîte 2 moli de amină pot fi cu uraniul octacoordinat dacă produsul e polimer : $UCl_4\cdot 2L$: L = CH_3NH_2, $C_2H_5NH_2$, $C_6H_5NH_2$ [1523], $N(CH_3)_3$, py [2643].

Se cunosc aducți ce se pot forma prin inele chelatice, ca de pildă 2-[picolin-aldehidă] și 1,2-bis[-difenilfosfino]-etan :

$[2\text{-}OCH-C_5H_4N]UCl_4$ și $[(C_6H_5)_2PCH_2CH_2P(C_6H_5)_2]UCl_4$ [2716].

Săruri complexe pe care le formează uraniul cu liganzii ce se coordinează prin azot se cunosc cu tiocianat :

$K_2[U(N=C=S)_6(H_2O)_2]$ [261, 1916]; $K_4[U(N=C=S)_8]$ [166]; $Rb_4[U(N=C=S)_8]$ [261, 1916];

$Cs_4[U(N=C=S)_8].2H_2O$ [108]; $[Hdipy]_4[U(NCS)_8]$ [1916].

Simetria de coordinare ar putea fi cea *cubică* pentru acești complecși așa cum s-a găsit pentru sarea $[N(C_2H_5)_4]_4$ $[U(-N=C=S)_8]$ [714].

În soluţii tiocianatul formează specii complexe mixte $[U(NCS)_n(L)_{8-n}]^{(n-4)\ominus}$: L = H_2O [166, 261], $OC(CH_3)N(CH_3)_2$ [166]. Dacă n = 4 rezultă aducţii $(H_2O)_4U(NCS)_4$ şi $(SCN)_4U[OC(CH_3)N(CH_3)_2]_4$.

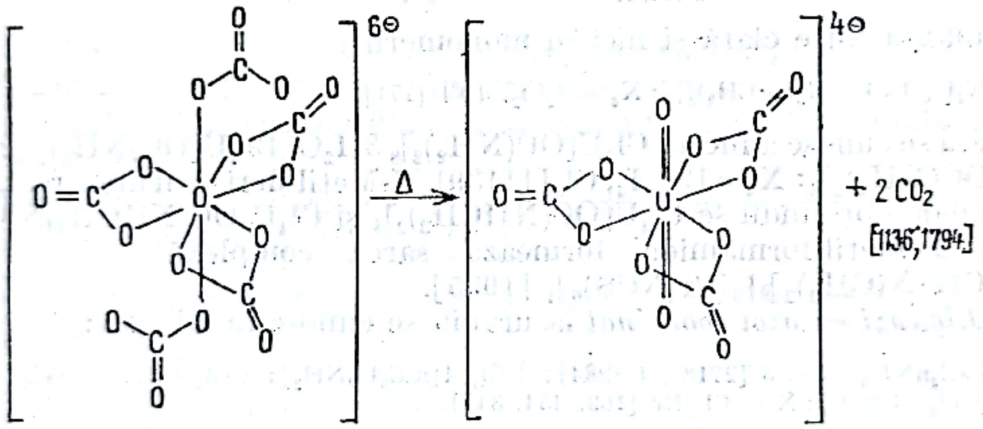
În această idee probabil că aductul cu amoniac al clorurii de uraniu este octacoordinat cu azotul moleculelor de NH_3, iar clorul este conţinut în reţea prin legături de hidrogen : $[U(NH_3)_8]Cl_4$.

Unii liganzi se coordinează la uraniu prin atomul de carbon, ca cianura sau izonitrilii, în compuşi cum sînt $UCl_3(CN)4NH_3$ [164] şi $X_4U[CN-CH(CH_2)_5]_4$: X = Cl, Br [1837].

Compuşi ai uraniului(IV) în care se formează fie inele tetraatomice chelatice, fie punţi prin atomi de oxigen, sînt : $U(IO_3)_4$ [1806], $(NH_4)_4[U(SO_3)_4]$ [2530], $U(NO_3)_4$ $[OC(CH_3)N(CH_3)_2]_{2,5}$ [526], $(HO)U[NO_3]_3$ (probabil dimer) [3246], $[U(PO_4)_n]^{4-3n}$: $1 \leqslant n \leqslant 4$ [1913], $U(PO_3)_4$ [821] şi $[U(CO_3)_4][H_2NC(NH_2)_2]_4$ [1136].

Se cunosc o mulţime de carbonato-complecşi micşti cu oxalat [1136, 1137, 1145]. Este de remarcat marea uşurinţă cu care se formează pentacarbonato-complecşi de uraniu(IV) : $[U(CO_3)_5]^{6\ominus}$ [782, 1136], iar anionul sulfat poate forma penta- şi hexasulfato-complecşi $[U(SO_4)_6]^{8\ominus}$ [1145].

Comportarea termică a pentacarbonato-complecşilor este deosebit de interesantă. La descompunerea termică se formează tris-carbonato-uranilaţi după schema :



În această schemă se admite că doi anioni $CO_3^{2\ominus}$ sînt monodentaţi, deşi ne-am aştepta ca uraniul să fie decacoordinat în 5 inele chelatice. Se ştie că numărul de coordinaţie variază cu temperatura şi deci nu este exclus ca la o anumită temperatură să apară uraniul(IV) octacoordinat. Schema este incompletă întrucît nu ţine seama de oxidarea simultană ce se petrece probabil fie pe seama cationului care se poate reduce, de pildă cel hexaammino-cobaltic :

$$2[Co(NH_3)_6]^{3\oplus} + 2e \rightarrow 2[Co(NH_3)_6]^{2\oplus}$$

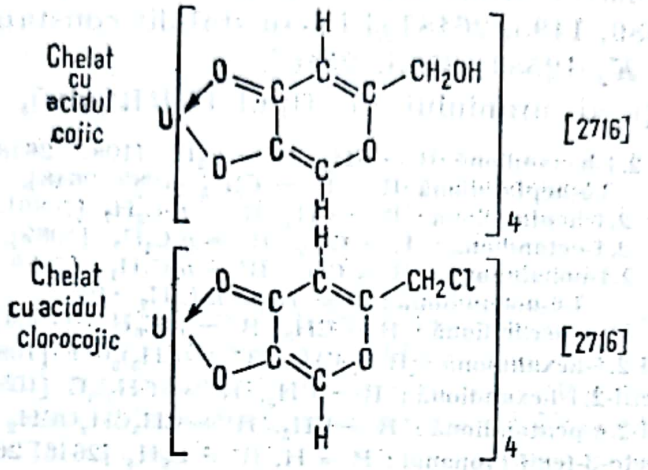
fie pe seama oxigenului din aer

$$1/2\ O_2 + 2e \rightarrow O^{2\ominus}$$

care reţine un mol de CO_2 sub formă de $CO_3^{2\ominus}$.

Cicluri chelatice *pentaatomice* se formează cu tropolonă, U[T_4] [2109], pe lîngă care se cunosc și pentakis-tropolonații de litiu și sodiu U[T]$_5$M : M = Li, Na [2109].

Inele chelatice similare formează de asemenea cupferonul, U[cupferon]$_4$ [139, 2591], neocupferonul, U[ON—N(α-$C_{10}H_7$)O]$_4$ [2591] și oxina, U[oxin]$_4$ [1011], precum și :



S-au izolat unele săruri complexe cu pirocatechină ca ligand chelatic :

U[*o*-OC_6H_4O]$_4M^I_4$·nH_2O : M^I_4 = $H_2[NH_4)_2$, n = 16 ; M^I_4 = K_4, n = 12 ; M^I_4 = Na_4, n = 21 ; M^I_4 = $H_2[Hpy]_2$, n = 6 [1985]

U_2[*o*-OC_6H_4O]$_7M^I_6$ · nH_2O : M^I_6 = $H_2[NH_4]_4$, n=6 [2529, 2539] ; M^I_6 = H_2K_4, n = 3 [2629] ; M^I_6 = $[H_2NCC(NH_2)_2]_6$, n=14 [2529]

Sărurile „acide" conțin hidrogenul legat ori la un atom de oxigen fenolic, ori la apă, stabilindu-se reciproc legături de hidrogen.

Acidul fenoxiacetic formează un tetrakis-chelat, U[$OOCCH_2OC_6H_5$]$_4$ [1690], la fel ca și acidul N-carboximetil-antranilic, U[$HOOCCH_2NHC_6H_4COO$]$_4$ [754], închiderea inelului chelatic fiind posibilă în mai multe feluri, cu sau fără azot.

Ambiguitatea similară de structură se întîlnește și în sărurile mixte ale uraniului cu acidul clorhidric și fenilglicină :

$(H_2O)_4UCl_2[OOCCH(C_6H_5)NH_2]_2$ [209] sau acid chinaldinic : $Cl_2U[2-OOCC_9H_6N]_2$ [209].

Chelatul cu acidul etilendiamino-tetraacetic [429, 905] conține doi moli de apă $[H_2O]_2$U[EDTA] [429], probabil pentru a se completa octacoordinanța uraniului care este implicat în cinci inele chelatice pentaatomice.

S-au sintetizat și s-au studiat foarte mulți chelați β-dicetonici a uraniului(IV), însă numai pentru doi din ei s-au făcut determinări de structură revenind coordinarea antiprismatică pentru acetil-acetonat (v. p. 434) și cea dodecaedrică pentru dibenzoil-metanat (p. 437). Geo-

metria celorlalţi chelaţi poate fi una din aceste două forme sau o formă intermediară, distorsionată. Unele lucrări conţin consideraţii de ordin general [1410, 1505, 1984] şi altele se ocupă de anumite substanţe concrete. Complecşii obţinuţi sînt înşiraţi în ordinea complexităţii ligandului. β-Ceto-butiraldehida este cea mai simplă combinaţie dicarbonilică cu care se cunoaşte un tetrakis-chelat al uraniului : $U[OCHCHCOCH_3]_4$ [2648].

Acetil-acetonatul uraniului $U(acac)_4$ se cunoaşte de multă vreme [35, 314, 949, 1089, 1495, 2648] şi i s-au stabilit constantele succesive de stabilitate $K_1 - K_4$ [2584, 2585, 2586].

Alţi chelaţi ai uraniului de tipul $U[RR'pdn]_4$ s-au obţinut cu:

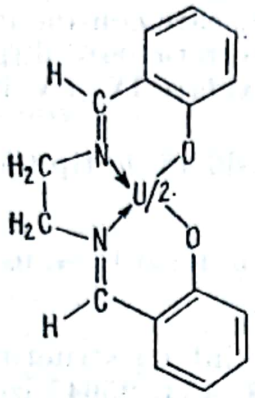
2,4-hexandionă : R = CH_3, R′ = C_2H_5 [1089, 2648],
3,5-heptandionă : R = R′ = C_2H_5 [1089, 2648],
2,4-heptandionă : R = CH_3, R′ = n-C_3H_7 [1089],
2,4-octandionă : R = CH_3, R′ = n-C_4H_7 [1089],
2,4-nonandionă : R = CH_3, R′ = n-C_5H_{11} [1089],
4,6-nonandionă : R = R′ = n-C_3H_7 [1089],
2,4-decandionă : R = CH_3, R′ = n-C_6H_{13} [1089],
5-metil-2,4-hexandionă : R = CH_3, R′ = $(CH_3)_2CH$ [1089, 2648],
5,5-dimetil-2,4-hexandionă : R = CH_3, R′ = $(CH_3)_3C$ [1089. 2648],
1-etoxi-2,4-pentandionă : R = CH_3, R′ = $CH_3CH_2OCH_2$ [1089],
3-ceto-3-fenil-propanal : R = H, R′ = C_6H_5 [2646, 2648],
1-fenil-1,3-butandionă : R = CH_3, R′ = C_6H_5 [35, 1003, 1089, 2591, 2647, 2648],
1,3-difenil-1,3-propandionă : R = R′ = C_6H_5 [35, 1003, 1159, 2591],
1-fluor-2,4-pentandionă : R = CH_2F, R′ = CH_3 [1282],
1,1,1-trifluor-2,4-pentandionă : R = CF_3, R′ = CH_3 [1089, 1282, 2644, 2648],
1,1,1-trifluor-2,4-hexandionă : R = CF_3, R′ = C_2H_5 [1089],
1,1,1-trifluor-2,4-heptandionă : R = CF_3, R′ = n-C_3H_7 [1089],
1,1,1-trifluor-2,4-octandionă : R = CF_3, R′ = n-C_4H_9 [1089,
1,1,1-trifluoro-2,4-nonandionă : R = CF_3, R′ = n-C_5H_{11} [1089],
1,1,1-trifluoro-5-metil-2,4-hexandionă : R = CF_3, R′ = $(CH_3)_2CH$ [1089],
1,1,1-trifluor-6-metil-2,4-heptandionă : R = CF_3, R′ = $(CH_3)_2CHCH_2$ [1089],
1,1,1-trifluor-5,5-dimetil-2,4-hexandionă : R = CF_3, R′ = $(CH_3)_3C$ [1089, 2644, 2648],
1,1,1-trifluor-4-fenil-2,4-butandionă : R = CF_3, R′ = C_6H_5 [1089],
1,1,1,6,6,6-hexafluoro-2,4-pentandionă : R = R′ = CF_3 [1089, 1282],
1-(2-furil)-2,4-butandionă : R = CH_3, R′ = 2-C_4H_3O [1089, 2648],
1-(2-furil)-3-fenil-1,3-propandionă : R = C_6H_5, R′ = 2-C_4H_3O [2591],
1-(3-piridil)-3-fenil-1,3-propandionă : R = C_6H_5, R′ = C_5H_4N [2591],
1-(3-metil-5-izoxazolil)-3-fenil-1,3-propandionă : R = C_6H_5, R′ = $H_3C \cdot C_3HON$ [2591],
1,1,1-trifluor-3(2-tienil)-2,4-butandionă : R = CF_3, R′ = ti [302].

S-au preparat chelaţi de uraniu cu formula generală $U[RCOCHCOOR']$, derivînd de la unii esteri β-dicetonici cum sînt : acetil-acetatul de etil : R = CH_3, R′ = C_2H_5 [1507], trifluoracetil-acetatul de metil : R = CF_3, R′ = CH_3 [1089], trifluor-acetil-acetatul de etil : R=CF_3, R′ = C_2H_5 [1089, 1507, 2645, 2648], trifluor-acetil-acetatul de n-butil : R = CF_3, R′ = n-C_4H_9 [1089].

Acidul salicilic formează o sare tetrahidratată : $[H_2O]_4U[OOCC_6H_4O]_2$ [3139] şi un dicloro-disalicilat cu doi moli de piridină : $Cl_2[py]_2U[OOCC_6H_4OH]_2$ [209], iar acidul sulfosalicilic formează sarea neutră fără ligand suplimentar [3139] (probabil că grupele funcţionale existente oferă posibilitatea octacoordinaţiei pentru uraniu).

Scanned with OKEN Scanner

Alţi chelaţi s-au sintetizat cu salicilaldehidă, sau cu produsul de condensare al acesteia cu etilendiamină (în raport molar 2 : 1) $U[OCHC_6H_4O]_4$ [2716, 2718] şi



[466, 795, 2714, 2716]

Acest complex este bis-[N,N′-etilen-bis-(salicilaldiminato)]-uran(IV), cunoscut în mai multe forme izomere [2714].

Ftalo-dinitrilul se condensează cu clorura sau mai bine cu iodura de uraniu(IV) formînd bis-ftalocianinato-uraniul(IV), probabil antiprismatic : $U(Fc)_2$ [1075, 1838].

Tris-malonato-uranatul disodic dihidratat $[H_2O]_2U[OOCCH_2COO]_3Na_2$ dacă e monomer ar putea fi octacoordinat, chelatic [1955] ca şi bis-tartratul dihidratat : $[H_2O]_2U[OOCCH(OH)CH(OH)COO]_2$ [1805].

Extracţia uraniului în solvenţi neapoşi este de rare actualitate atît pentru tehnologia de obţinere a acestui element cît şi pentru scopuri analitice. Agenţii de extracţie utilizaţi în analiză şi metodele analitice se găsesc descrise în [2095]. Pentru aceşti agenţi tenoiltrifluoro-acetona este de mare importanţă [302]. Speciile complexe sînt probabil octacoordinate pe lîngă altele cu coordinanţă mai mare.

Pe scurt se poate spune că octacoordinanţa şi geometria de coordinare a uraniului tetravalent este îndeaproape înrudită cu cea a toriului. În acest fel U(IV) la N.C. = 8 este la limita inferioară a numerelor de coordinaţie frecvente pentru el.

4.3.23.2. Octacoordinanţa uraniului(V). O privire de ansamblu asupra compuşilor de U(V) se găseşte într-o lucrare de disertaţie [2209].

Oxizii micşti de uraniu şi stibiu $USbO_5$ şi USb_3O_{10} [144, 1169] au reţeaua de α-UO_3 (v. p. 448).

Uraniul pentavalent este inclus în oxizi ternari cu structură *cubică, de tip* CaF_2. Astfel de structuri revin compuşilor :

$Li_2O \cdot 2U_2O_5$ [1558, 2563]

$M_2OU_2O_5$: M = Li, Na, K [1558]

MU_2O_6 : M = Mg, Mn [1558], Cd [1558, 2563]

MUO_4 : M = Sc, Y, La, Nd, Sm, Eu, Gd, Yb, Bi [2562]

$Ce^{III}U^VO_4$ (sau $Ce^{IV}U^{IV}O_4$) [2566]

Scanned with OKEN Scanner

Uranaţii(V) de lantanide formează soluţii solide cu UO_2. Unele sînt cu structură deformată care, probabil, tind către reţeaua piroclorului [2562]. În uranatul de bismut dacă raportul Bi la U este mai mare de 1 atunci se obţine pe lîngă faza de tip CaF_2 şi bismut metalic [2562]. Compusul $UO_2F_{0.25}$ sau U_4O_8F este de tip CaF_2 care conţine în celula elementară atomul de fluor inclus în golurile interreticulare după care se poate conchide că uraniul se află la gradele de oxidare IV şi V în raport atomic de 3 la 1.

Structuri de tip *piroclor* (care se consideră de tip CaF_2 deformat) au uranaţii(V) următori:

$Cd_2U_2O_7$ [1558], $M^IM^{II}U_2O_6F$: M^I=Na, K, Rb, Tl; M^{II}=Sr, Ba [1556], $MPbU_2O_6F$: M = K, Rb, Tl [1556] şi $LaUO_4$ (probabil) [2562].

Octafluoro-complecşii de uraniu(V) sînt cu structură de CaF_2, cel puţin pentru sarea de sodiu Na_3UF_8 [298, 453, 2564] izotip cu analogul de protactiniu [127, 451, 452].

Similar cu protactiniul(V) se formează octacloroanioni $[UCl_8]^{3\ominus}$ [165] în care s-ar putea să existe o simetrie cubică dacă reţeaua este de tip CaF_2. $UCl_5 \cdot nL$ sînt aducţi ce se obţin cu L ligand heterociclic cu azot, sau compus carbonilic, iar n = 2 sau 3 [2270].

Alcoolaţii de uraniu(V) sînt polimeri: $[U(-O-R)_5]_n$: R = CH_3, C_2H_5, n = 3 sau 4 [385]. Se atribuie metalului N.C. = 6 în trimer şi octacoordinanţă în tetramer.

Este foarte interesantă evidenţierea existenţei unor compuşi uranilici cu uraniu la grad de oxidare 5+ în triscarbonato-anionii $[(CO_3)_3UO_2]^{5\ominus}$ şi $\{[OCO_2]_2U(OH)_2\}^{5\ominus}$ [2861] a căror structură (vezi p. 445—447) este analoagă cu a anionilor similari de la $Np^{5\ominus}$ şi $Pu^{5\ominus}$.

4.3.23.3. Octacoordinanţa uraniului(VI). Gradul de oxidare cel mai caracteristic al uraniului este 6 şi se cunosc atît compuşi cît şi detalii de structură, în cel mai mare număr la *compuşii uranilici*. Pe lîngă aceştia se mai cunosc cîteva substanţe în care metalul este coordinat similar ca şi la gradele de oxidare mai mici. Astfel de substanţe sînt fluoro-complecşii cu simetrie *cubică* de coordinare: M_2UF_8 : M = Na [1543, 1870, 1871, 2295, 2296, 3016], K [1870, 1871, 2295, 2296], Cs [2295, 2296].

Reţeaua este alcătuită probabil cu golurile cubice ocupate în proporţie de 3/4 din cele ale fluorinei. Simetrie cubică are şi complexul descris a fi „cubic cu interior centrat", $CsUF_7$ [2595], alcătuit probabil dintr-o reţea defectă cubică simplă de F, iar Cs şi U ocupă jumătate din golurile cubice ale unei reţele de tip CaF_2. Formula de coordinaţie [2323] în acest compus este prin urmare $Cs^{[7]}U^{[7]}F_7^{[1+1]}$. Se cunoaşte şi octaclorura complexă de potasiu: K_2UCl_8 [174].

Structura fluorinei o are şi compusul nestoechiometric $MgU_3O_{9.09}$ [2373], în care uraniul este probabil, în parte, la gradul de oxidare VI. Este interesantă dinitrura de uraniu de tip CaF_2, UN_2 [3279], în care azotul este tetraedric, coordinanţă caracteristică a acestui element ca şi coordinanţa 8 pentru uraniu. Caracterul puternic covalent al legăturilor face ca reţeaua să fie deosebit de robustă, dură şi refractară.

Scanned with OKEN Scanner

Dintre compușii organici pentru U(VI) este posibil să existe octacoordinanță în dimerul metoxidului:

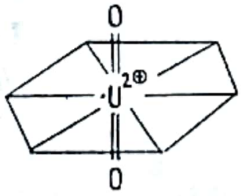
$$[CH_3O]_4U-[\mu\text{-}CH_3O]_4-U[OCH_3]_4 \quad [383]$$

ca și în cationul bivalent al tetrakis-acetil-acetonatului, extras în benzen: $\{U[acac]_4\}^{2\oplus}$ [2587].

4.3.23.4. Octacoordinanța uraniului în compușii uranilici. Cationul uranil, ca și analogii cu neptuniul și plutoniul, prezintă o structură cu totul particulară.

Cei doi atomi de oxigen sînt legați de metalul central formînd un grup liniar triatomic ca și molecula de bioxid de carbon. În jurul metalului se pot coordina 4—6 liganzi monodentați asigurînd uraniul cu N.C. = 6—8. Aranjamentul acestor liganzi generează o geometrie de bipiramidă pătratică, pentagonală sau hexagonală [3287].

Există indicații că uraniul la N.C. = 6 (bipiramidă pătratică) este coordinativ nesaturat, atît prin marele număr de aducți pe care-i formează cît și prin tendința mare spre polimerizare a compușilor în care apare formal hexacoordinat [673]. Printre aducți se numără și tris-chelato-anionii cărora le dă naștere cu ușurință. La coordinanța 8 cei 6 liganzi se pot plasa în același plan — ecuatorial — sau pot fi situați alternativ deasupra și dedesubtul acestui plan, formînd o coordinanță de bipiramidă hexagonală „încrețită". Cazul particular al acestui poliedru îl constituie cubul însuși, iar formele alungită și comprimată, corespund romboedrului. Existența cationului uranilic fără analogie în alte serii de elemente se datorește fără îndoială contribuției orbitalilor *f* la legarea celor doi atomi de oxigen care implică orbitalii lor *p*. Din partea uraniului ce pot considera deasemenea orbitali *p*, eventual hibrizi cu cei *f* potriviți [713] și orbitali *d* de orientare corespunzătoare. Formularea obișnuită a cationului uranil este cea cu două duble legături localizate (ca în CO_2):



O asemenea formulare însă nu ține seama de faptul că la nivelul dublelor legături nu există caracter nesaturat, și nu redă posibilitatea existenței legăturilor extinse, tricentrice. Legăturile atomilor de oxigen sînt cu mare probabilitate formate cu același tip de orbitali, ca în molecula O_2 sau în legăturile coordinative în care elementul σ donor este din perioadă mai mare decît doi. Pentru astfel de legături, atomii de oxigen implică cîte un orbital hibrid de tip *sp* pentru legătura σ și doi orbitali *p*, pentru covalențele π, fie aceștia $2p_x$ și $2p_y$. Orbitalii uraniului pentru legătura σ pot fi doi hibrizi prin contribuția orbitalilor 6*s*, $5d_{z^2}$, $4f_{z^3}$, $6p_z$, considerînd axa *Oz*, axa legăturii.

Orbitalii cu orientare potrivită pentru legături π în acest caz sînt: $6s$, $6p_x$, $6p_y$, $5d_{xz}$, $5d_{yz}$, $4f_{x(z^2-y^2)}$, $4f_{y(z^2-x^2)}$ dintre aceştia orbitalii d, schimbînd de semn nu sînt potriviţi pentru orbitalii tricentrici, aşa că probabil participă numai orbitalii s, p şi f. În figura 210 se arată orientările orbitalilor pentru legăturile din cationul UO_2.

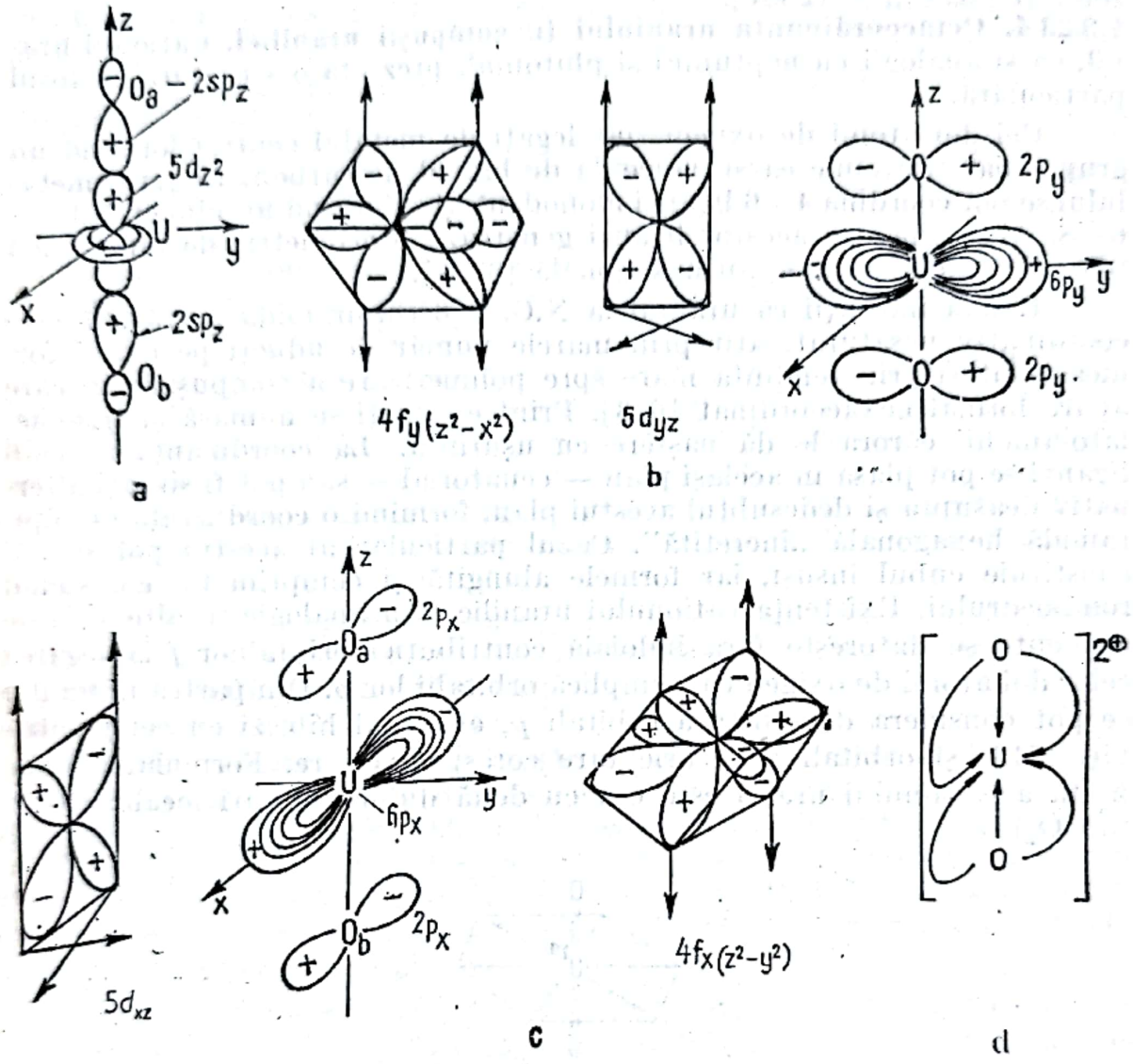


Fig. 210. *a* — Orbitalii σ realizaţi după axa Oz din orbitalii sp hibrizi ai atomilor O_a şi O_b şi-d_{z^2} de la U; *b* — Orbitalii π realizaţi după planul yOz din orbitalii p_y. În stînga se observă că orientarea potrivită pentru d_{yz} are ca rezultat o schimbare de semn (la lobii de jos), pe cînd orbitalul $4f_{y(z^2-x^2)}$ este disponibil pentru contopire într-un orbital tricentric (orbitalii $5d$ şi $4f$ s-au desenat separat pentru claritate); *c* — Orbitalii π realizaţi după planul xOz din orbitalii p_x. Orbitalul d_{xz} figurat în stînga schimbă de semn pe direcţia axei pe cînd orbitalul $f_{x(z^2-y^2)}$ se poate implica într-un orbital π extins — tricentric. *d* — Formularea ionului $UO_2^{2\oplus}$ ţinînd seama de tipurile de orbitali; săgeţile drepte indică simetria σ iar cele curbe simetria celor două planuri π, perpendiculare între ele (la fel ca în O_2 sau N_2).

Considerînd că participă cîte un orbital atomic pur sau hibrid de la fiecare din cei trei atomi la formarea orbitalilor moleculari şi ţinînd seama de numărul de electroni ai cationului $UO_2^{2\oplus}$ se poate întocmi următoarea

schemă de ocupare cu electroni a orbitalilor moleculari rezultaţi (vezi şi [828]):

	2.O	$U^{2\oplus}$	Total
orbitali atomici	8	3	11
electroni	12	4	16 = 8 perechi

11 O.M.
- 3 O.M.A.T.
  - 1 O.M.A.T.σ^*
  - 2 O.M.A.T.π^*
- 2 O.M.N.M. — 2 O.M.N.M.
- 3 O.M.N.T.
  - 2 O.M.N.T.(π)
  - 1 O.M.N.T.(σ)

} 8 perechi

- 3 O.M.L.T.
  - 2 O.M.L.T.π
  - 1 O.M.L.T.σ

Cei 11 orbitali moleculari (O.M.) se ocupă de 8 perechi de electroni astfel: o pereche într-un orbital molecular tricentric de legătură de tip σ (O.M.L.T.σ), două perechi în cei doi orbitali moleculari tricentrici perpendiculari ((O.M.L.T.π); orbitalii corespunzători de nelegătură se ocupă cu alte 3 perechi pe O.M.N.T.(σ) şi 2 O.M.N.T.(π) şi, în fine, două perechi pe orbitalii de nelegătură monocentrici (2 O.M.N.M.) localizaţi la orbitalii hibrizi *sp*, la atomii de oxigen, ca electroni neparticipanţi. Cei trei orbitali moleculari de antilegătură tricentrici (2 O.M.A.T.π^* şi 1 O.M.A.T.σ^*), fireşte, rămîn neocupaţi. Marea stabilitate a acestui ion îşi are explicaţia prin simetria înaltă a legăturilor tricentrice care se stabilesc la formarea ionului.

Numărul compuşilor uranilici cunoscuţi este foarte mare, ceea ce se datoreşte stabilităţii deosebite a acestuia. Există multe lucrări de ansamblu privitoare la chimia cationului de uranil [556, 585, 587, 673, 914, 1734, 2149, 3287]. Unele se referă la complecşii pe care-i formează [585, 673], altele la tăria legăturilor în complecşi [914, 2149, 3287], iar altele în special la octacoordinanţă [587] sau proprietăţi magnetice [1734]. Numai carbonato-complecşii de uranil oferă prilejul trecerii în revistă a 286 lucrări de referinţă [556].

În cele ce urmează se prezintă hexacoordinanţa ionului de uranil care poate fi hexagonal plană, cu realizarea unei bipiramide hexagonale de coordinaţie, formă proprie în special chelaţilor, sau „octaedrică + 2" adică coordinaţia bipiramidală hexagonală „încreţită", recunoscută pentru complecşii cu liganzi monodentaţi sau de punte, în reţele care sînt variante deformate ale cubului. Lucrările cu caracter preparativ, mai vechi, sînt cuprinse în *Gmelin* [1116].

Trioxidul de uraniu, UO_3, există în două forme: forma α cu uraniu octacoordinat şi forma β hexacoordinat (cu reţea de tip ReO_3). α-UO_3 este o reţea tridimensională formată dintr-o reţea cubică puţin distorsionată şi anume comprimată după una din axele ternare, scăzînd simetria la cea romboedrică [546, 1814, 3274, 3275, 3276]. Această comprimare se datoreşte legării mai puternice de atomii de uraniu a doi atomi de oxigen, realizînd reţeaua oxidului aşa cum este ilustrat în figura 211.

Se recunosc două tipuri de atomi de oxigen : O_I cu N.C. = 2 faţă de U şi O_{II} cu N.C. = 3 faţă de U, deci formula de coordinaţie [2323] este : $U^{[8]}O_2^{[3]}O^{[2]}$. Liganţa mai mare la $O^{[2]}$ decît la $O^{[3]}$ explică deformarea prin comprimare.

Forma trigonală a U_3O_8 este strîns corelată cu aceea a reţelei α-UO_3. Un atom este coordinat octaedric, cel la gradul de oxidare IV, şi

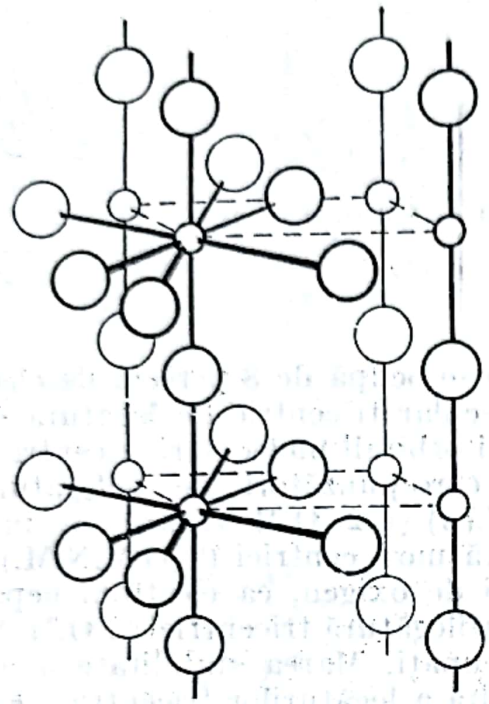


Fig. 211. — Structura cristalină a α-UO_3 [3175].

alţi doi atomi (VI) sînt cu coordinanţa 6+2. Formula de coordinaţie este : $U^{[6]}U_2^{[8]}O_6^{[3]}O_2^{[2]}$.

Această formă este stabilă peste 400°C [2776], cealaltă formă de temperatură joasă, ortorombică, are uraniul conţinut la N.C. = 6 şi 7.

Aceeaşi structură ca şi a α-UO_3 revine unor poliuranaţi de sodiu ca $Na_2O.13\ UO_3$ [546] sau unor oxizi de metale hexa- şi trivalente de forma : $MO_3R_2O_3$: M = U, Mo, W, R = metal trivalent [216].

Reţeaua tridimensională a α-UO_3 devine o structură stratificată dacă din aceasta, atomii de oxigen tricoordinaţi se înlocuiesc cu F : UO_2F_2 [122, 136, 3274, 3275], în care uraniul este coordinat de cîte 2 O şi 6 F după formula de coordinaţie $U^{[2+6]}O_2^{[1]}F_2^{[3]}$; cei doi atomi de oxigen fiind monocoordinaţi, straturile sînt ţinute împreună prin forţe van der Waals.

Dacă în loc de $F^{\ominus}$ reţeaua conţine $OH^{\ominus}$ rezultă aceeaşi structură pentru hidroxidul de uranil forma alfa $UO_2(OH)_2$ [279, 280, 2962], în care coordinanţa este pentru U, tot 8, în formă de bipiramidă hexagonală încreţită (între straturi stabilindu-se legături de hidrogen) : $U^{[8]}O_2^{[1]}(OH)_2^{[3]}$.

Exact aceeaşi reţea stratificată o au „ortouranaţii" $UO_4^{2\ominus}$, în care atomii de fluor sînt înlocuiţi cu cei de oxigen sau provenind din hidroxidul de uraniu, care funcţionează amfoter, dînd naştere unor săruri cu anionul $[U^{[8]}O_2^{[1]}O_2^{[3]}]^{2\ominus}$. Astfel de uranaţi sînt $M_2^IUO_4$: M = Li [1433, 3276], Na,

K [3276]; $M^{II}UO_4 : M^{II}$ = Ca [1433, 3274, 3276], Sr [1433, 3275], α-Cd [1433].

După [1433] numai β-Li_2UO_4 și α-$SrUO_4$ au structuri cubic-deformate.

Relațiile dintre structura α-UO_3, UO_2F_2 și $UO_2(O)_2^{2\ominus}$ sînt înfățișate în figura 212.

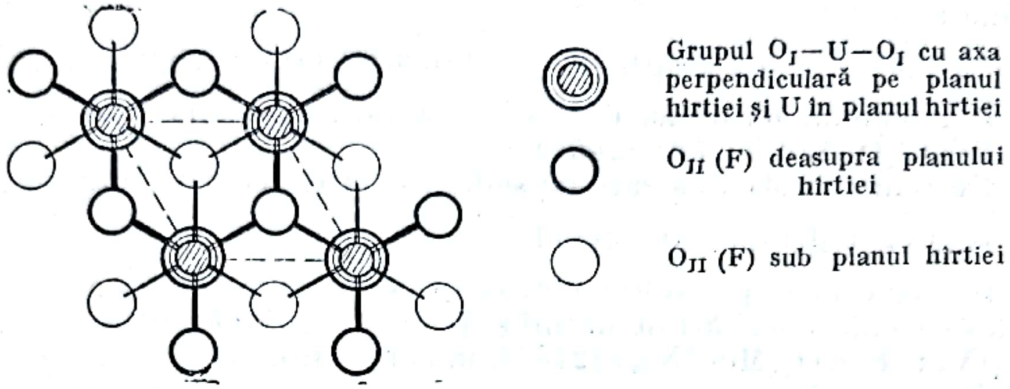


Fig. 212. — Stratul UO_2O_2 din structurile cristaline ale α-UO_3, UO_2F_2 sau Ca[UO_2O_2] [3175].

Cationul intră între straturi, legîndu-le între ele (Ca și Sr au N.C. =8) așa cum rezultă din schema comparativă din figura 213.

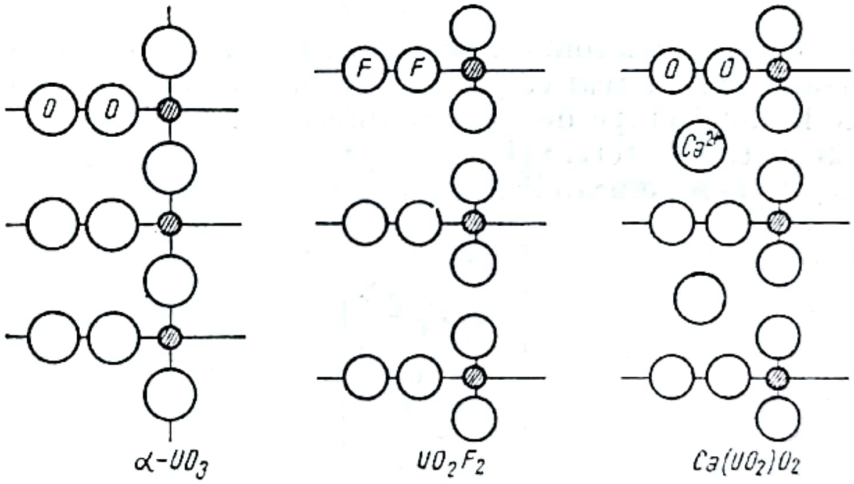


Fig. 213. — Relația dintre structurile cristaline ale α-UO_3, UO_2F_2 și Ca[$(UO_2)O_2$]. Cercurile mici haşurate reprezintă atomi de uraniu [3175].

Structură înrudită cu U_3O_8 este aceea a fazei ortorombice a unui dimolibdat de uraniu UMo_2O_8 [2232] în care uraniul este coordinat după o bipiramidă hexagonală cu un hexagon de bază neregulat.

O altă structură similară este aceea a [$UMoO_6(H_2O)_2$]·$2H_2O$ [1861] în care atît uraniul cît și molibdenul sînt echivalenți fiind ambii octacoordinați după o bipiramidă hexagonală ușor distorsionată.

S-au obținut unele halogenuri complexe în care ar exista formal N.C. = 8 pentru uraniu, fără să fie vreo evidență experimentală în acest sens, întrucît nu se cunoaște structura nici unui compus uranilic cu liganzi monodentați care asigură N.C. = 8 la metalul actinidic:

[UO_2F_6]Rb_4 [792]; [$(H_2O)_2UO_2Cl_4$]$(NH_4)_2$ [2297]; [$(H_2O)_2UO_2Cl_4$]M^I : M^I_2 = K, Rb, NH_4 [2488]; [$(H_2O)_2UO_2Br_4$]$(NH_4)_2$ [2728].

Apa se poate substitui parţial sau total cu uree sau derivaţi de uree :

$UO_2Cl_2[OC(NH_2)_2]_n \cdot H_2O$: n = 2 şi 3 [1917], şi $UO_2Cl_2[OC(NHCH_3)_2]_4$ [766].

Fenacetina (*p*-etoxi-acetanilida) complexează la clorură şi bromură formînd aducţii :

$UO_2Cl_2[OC(CH_3)NHC_6H_4OC_2H_5] \cdot 2H_2O$ şi $UO_2Br_2[OC(CH_3)NHC_6H_4OC_2H_5]$ [2454].

Piramidonul formează de asemenea un aduct mixt, cu 3 moli de apă : UO_2Cl_2[pyram].$3H_2O$ [2454].

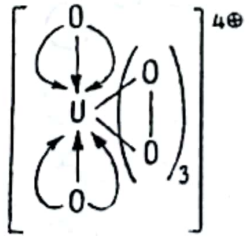
Un dimer, izolat, ca sare de sodiu ar putea avea U octacoordinat :

$Na_3[(UO_2)_2(O)_2F_5(H_2O)_5]2H_2O$ [1218]

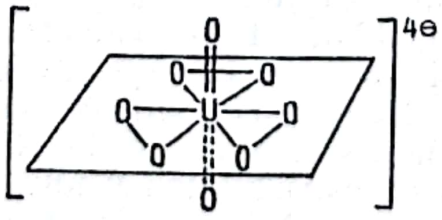
Din cercetări spectrofotometrice şi conductometrice s-a putut evidenţia existenţa unei sări de uranil şi potasiu a acidului octaciano-molibdenic(IV) : $K_2UO_2[Mo(CN)_8]$ [2137], în care uranilul este probabil coordinat la azotul din cianură.

Cel mai mare număr de compuşi uranilici îl formează complecşii chelatici. Multe săruri conţin anionul legat chelatic de uraniu. *Bipiramida hexagonală plană* este poliedrul obişnuit de coordinaţie, în unele cazuri puţin deformat („încreţit"). Inelele chelatice pot fi cu 3, 4, 5 sau 6 atomi.

Inele chelatice triatomice, se formează cu anionul peroxidic, $O_2^{2\ominus}$. Este interesant de remarcat că pot exista compuşi peroxidici de tip $UO_8^{4\ominus}$ derivînd de la două etape de oxidare diferite ale uraniului şi anume tetraperoxo-uranaţi (IV) verzi : $[U(O-O)_4]^{4\ominus}$ şi dioxo-triperoxo-uranaţi(VI) deci compuşi triperoxo-uranilici (galbeni-roşii) :



Complecşii triperoxo-uranilici sînt mult mai stabili, aşa cum rezultă din prezentarea lor sistematică în *Gmelin* [1116]. Existenţa a numai trei atomi de oxigen „activi" în peruranaţii de tipul $UO_8^{4\ominus}$ a permis interpretarea lor de a fi compuşi uranilici [1930, 2459] fapt ce s-a confirmat prin studiul structurii sării de sodiu $Na_4UO_8 \cdot 9H_2O$, în care anionul este constituit dintr-un plan al celor trei grupe $O_2^{2\ominus}$ în jurul uranilului :



[39]

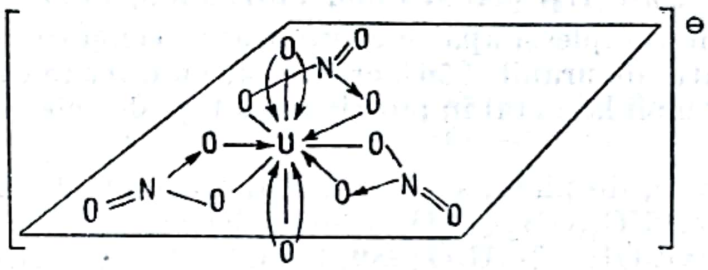
Acest anion este foarte asemănător cu cel care se formează cu acetatul şi din această cauză se pot forma peroxo-acetaţi micşti [39].

Primele sinteze ale unor astfel de săruri s-au realizat cu multă vreme în urmă, de pildă : $M_4UO_8 \cdot xH_2O$: M = Na, x ≅ 10 [921], M = Rb, x = 8 [3291], M = $H_2NC(NH_2)_2$, x = 0 [2517]; $M_2UO_8 . xH_2O$: M = Ca, x = 10 [1978], M = Ba, x = 8 [1977].

Stabilitatea acestor săruri pledează pentru structură de peroxouranaţi uranilici, dar certitudinea o vor aduce numai cercetările de structură (v. şi p.435, 436).

Inele chelatice tetraatomice se formează cu anionii acizilor oxigenaţi. Astfel de anioni sînt plan-triunghiulari sau tetraedrici. Anionii planari sînt complexaţi la uraniu într-un număr foarte mare. Dintre aceştia, anionii nitrat, carbonat şi acetat sînt cei ale căror săruri au fost studiate cel mai mult.

Sărurile tris-nitrato-complexe ale uranilului sînt relativ cele mai simple combinaţii în care anionul nitrat se coordinează bidentat în planul ecuatorial al bipiramidei hexagonale plane :



Această coordinare este confirmată prin numeroase lucrări, referitoare la sarea de Rb : $UO_2[O_2NO]_3Rb$ [202, 780, 1344, 1345].

Sarea de cesiu s-a găsit a fi izomorfă cu cea de rubidiu [1865], dar se precizează că uraniul conţine un aranjament de bipiramidă hexagonală *puţin încreţită*, determinare făcută cu difracţie de neutroni [3319].

Săruri tris-nitrato-complexe sînt cunoscute de mult timp :

$[UO_2(NO_3)_3]M^I$: M^I = K, Rb, Cs, NH_4, Tl [2007], H [997]

Alte săruri ce se pot forma cu derivaţi organici ai ionului de amoniu sînt :

$UO_2(NO_3)_3R$: R = NH_4, CH_3NH_3, $(CH_3)_2NH_2$, $(CH_3)_3NH$, $(C_2H_5)_2NH_2$, $HO(CH_2)_2NH_3$, $[HO(CH_2)_2]_2NH_2$ şi $[HO(CH_2)_2]_3NH$ [826].

Azotatul de uranil cu „2 moli hipoazotidă", $UO_2(NO_3)_2 2NO_2$ [2846], s-a dovedit a fi o sare de nitrozil a acidului tris-nitrato-uranilic : $[UO_2(NO_3)_3][N{=}O]$ [2936].

O structură analoagă are probabil şi nitratul de uranil cristalizat cu un mol de N_2O_5 : $UO_2(NO_3)_2N_2O_5$ [1074], formularea corespunzătoare fiind ca sare de nitroniu, $[UO_2(NO_3)_3][O{=}N{=}O]$.

Stablitatea anionului complex $[UO_2(NO_3)_3]^{\ominus}$ (mai mult de $3\,NO_3^{\ominus}$ nu se coordinează [997] ca şi posibilităţile de extracţie ale lui, fac obiectul unor lucrări ca [997, 1491, 1525, 3010, 3058, 3246]. De pildă, tri-*n*-octil-amina extrage ca sare de amoniu acest anion în tetraclorură de carbon sau în *o*-xilen :

$[(CH_3{-}(CH_2)_7{-})_3NH][UO_2(NO_3)_3]$ [2754]

Mai puțin clară este structura unor complecși cu mai mult de 3 anioni de azotat, de pildă: $K_2UO_2(NO_3)_4$ [2161], în care probabil trei anioni $NO_3^{\ominus}$ sînt coordinați la $UO_2^{2\oplus}$ cel de-al patrulea fiind în rețea, sau cîte doi funcționează bidentat și monodentat la uranil. Această a doua variantă, în care 2 $NO_3^{\ominus}$ sînt legați chelatic bidentat iar $2NO_3^{\ominus}$, monodentat, s-a găsit pentru sărurile

$$M_2^I[(O_2NO)_2UO_2(O_2NO)_2] : M^I = NH_4, Rb, Cs \text{ [1527]}$$

în care cei 6 atomi de oxigen ai anionilor azotat formează un hexagon plan. În soluții apoase diluate se formează complecșii 1 : 1 între azotații de zirconiu, respectiv toriu și azotatul de uranil $M(NO_3)_4UO_2(NO_3)_2$: M = Zr, Th [1215], iar cu azotatul de lantan se complexează în două rapoarte molare: $[La(NO_3)_3]_n \cdot UO_2(NO_3)_2$: n = 1 și 2 [1217].

Se pot forma complecși ai azotatului de uranil cu 2 moli de apă sau alți liganzi monodentați : $L_2UO_2(NO_3)_2$: L = H_2O, R_3PO, R_3AsO, $(RO)_3PO$ (R = C_6H_5, C_2H_5, *n*-C_4H_9) [1435, 1436, 1437, 1438, 1439].

În astfel de complecși apa se coordinează deci și ea la cationul uranil. Astfel azotatul de uranil [956], cristalizat cu diferite cantități de apă, are coordinați 2 moli la metal în poziție *trans* față de cele două grupe azotat, chelatice.

Hexahidratul, de pildă, sarea cea mai obișnuită [482, 526], formulată mai demult $UO_2(OH_2)_6(NO_3)_2$ [3066, 3068], se scrie corect astfel : *trans*-$[(ONO_2)_2UO_2(OH_2)_2] \cdot 4H_2O$ [989, 1249, 1814, 2102, 2103, 2860, 2963, 3057, 3066].

Prin deshidratare, hexahidratul trece în trihidrat [2823], sare care se cunoaște de mult timp [2298, 2299] și care are o structură similară $[(NO_3)_2(UO_2)(H_2O)_2].H_2O$ [2102, 2823, 3065]. Dihidratul se cunoaște de asemenea [1819], este higroscopic [3067] și are aceeași structură pentru uranil [3065, 3067]. Aceste două molecule de apă sînt legate mai puternic în rețea, ceea ce se confirmă de date termoanalitice [2823].

Este plauzibil ca unele săruri complexe să conțină structura dihidratului nitratului de uranil. Astfel de săruri ar fi :

$$2MNO_3 \cdot UO_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O : M = NH_4 \text{ [658], [pyH] [2343] și}$$

$$M(NO_3)_2 \cdot UO_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O : M = Cd \text{ [1705], } [NH_3CH_2CH_2NH_3] \text{ [1197]}$$

Tendința de a reține cel puțin doi moli de apă sau a-i înlocui parțial sau total pe aceștia cu derivați ai apei reiese din unele lucrări fie preparative, fie de extracție. Astfel, de pildă, se poate obține un dialcoolat $(NO_3)_2UO_2(HOC_2H_5)_2$ [2392] și un dieterat $(NO_3)_2UO_2[OC_2H_5)_2]_2$ [2392, 3050] al nitratului de uranil.

Speciile de hidrați ai nitratului de uranil extrase în diverși eteri au conținut întotdeauna un număr mai mare de 2 moli de apă. Astfel, s-au putut determina coeficienții de distribuție și numărul de moli de apă cu care s-a extras nitratul de uranil : $UO_2(NO_3)_2(H_2O)_n$ [3064] în sistemele cu următorii eteri : n = 4 în eter dietilic $(C_2H_5)_2O$, diizopropilic $[(CH_3)_2CH]_2O$, di[2-*n*-butoxi·etilic] $(C_4H_9OC_2H_4)_2O$ și în dimetil-ftalat $CH_3OOCC_6H_4COOCH_3$; n = 3,8 în eterul di-(2-cloretilic) : $(ClC_2H_4)_2O$; n = 3,5 în eterul di-*n*-butilic $(C_4H_9)_2O$ și în benzoatul de izopentil :

Scanned with OKEN Scanner

$C_6H_5COO\text{-}CH(CH_3)(CH_2)_2CH_3$; n = 2,2 în eter diizopentilic $[CH_3(CH_2)_2CH(CH_3)]_2O$ etc. [3064].

S-a dovedit apoi că speciile extrase au conținut și molecule de solvent (S) coordinate după formula $UO_2(NO_3)_2S_s(H_2O)_n$ [1935] în eterii di-*n*-butilic $[CH_3-(CH_2)_3-]_2O$ pentru care s = n = 2 și s = n = 3, di-*n*-propilic $[CH_3-(CH_2)_2-]_2O$ pentru care s = n = 3, etil-propilic $CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_2-CH_3$ pentru care s = n = 3 și metil-benzilic $CH_3-O-CH_2-C_6H_5$ pentru care s = 3 și n = 2 sau s = 4 și n = 3.

Pe lîngă oxigenul eteric se mai coordinează și oxigenul din grupele funcționale nitro- și nitrozo, din fosfin- și arsin-oxizi. Următorii compuși au fost preparați, ca aducți: *trans*-$(NO_3)_2UO_2L_2$:

L = $C_6H_5NO_2$, $ONCH_3$ [1622], *p*-$ON-C_6H_4NR_2$ (R = CH_3, C_2H_5) [(2456].

Aducți similari se cunosc cu tri-*n*-butil-fosfin-oxid, cu trifenil-fosfin-oxid și cu trifenil-arsin-oxid: *trans*-$(NO_3)_2UO_2[OPR_3]_2$:

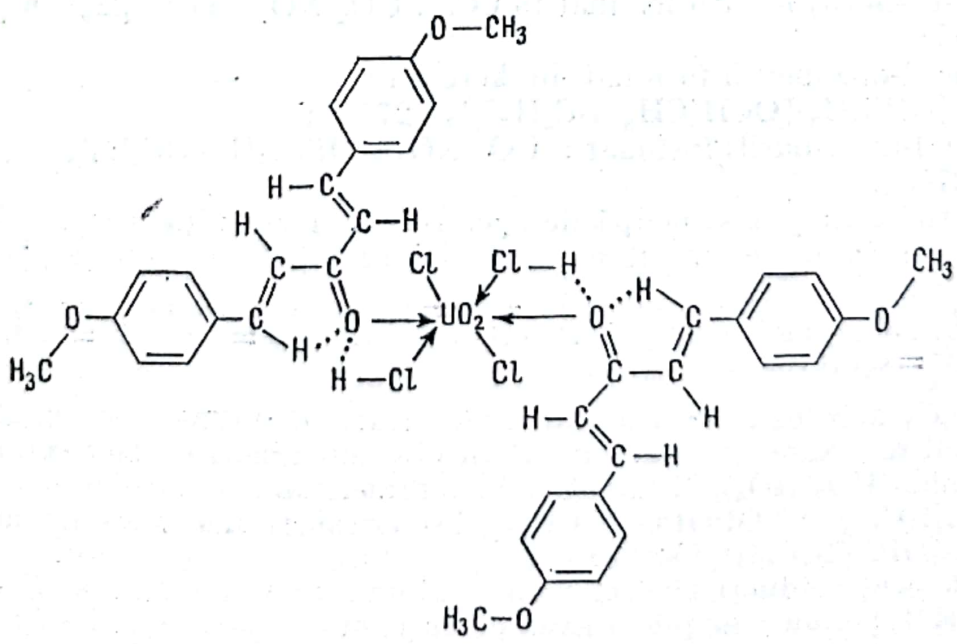
R = *n*-C_4H_9 [502, 3090], C_6H_5 [502, 1170, 1275, 2242] și

trans-$(NO_3)_2UO_2[OAs(C_6H_5)_3]_2$ [1170, 2242].

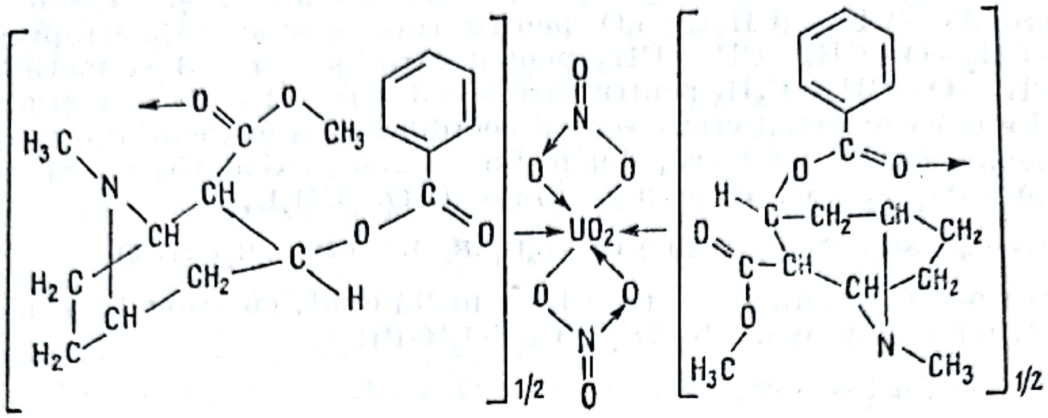
În acest din urmă compus uraniul are o coordinare de bipiramidă hexagonală *plană*, așa cum rezultă din spectrele de raze X, ale acestuia [2242].

Similar se coordinează oxigenul cetonic, esteric sau amidic; cîțiva compuși de uranil octacoordinați sînt probabil următorii aducți cu acetofenonă $(NO_3)_2UO_2[OC(CH_3)C_6H_5]_2$ (*trans*) [2392], cu benzofenonă, $(NO_3)_2UO_2[OC(C_6H_5)_2]_2$, (*trans*) [2392], cu 2,6-dimetil-piran-4-onă $(NO_3)_2UO_2[OC_5H_2O(CH_3)_2]_2$ (*trans*) [2392], cu calconă (benziliden-acetofenonă): $(NO_3)_2UO_2[O=C(C_6H_5)CH=CHC_6H_5]_2$ (*trans-trans*) [2392] și altele.

Ligandul simetric *p*,*p'*-dimetoxi-dibenziliden-acetona sau 1,5-bis-(parametoxi-fenil)-3-pentandienona nu are loc să se coordineze la nitrat, ci numai la clorură, probabil din cauza unui impediment steric — realizînd o coordinare de bipiramidă tetragonală. Acest aduct se poate izola și sub formă de diclorhidrat [2392]în care uraniul ar putea avea coordinanța 8:



Oxigenul esteric se coordinează la uranil în aductul nitratului cu cocaina (1 mol) [2227] care fiind un bis-ester are două posibilităţi de coordinare : fie chelatic, fie prin punte (mai probabil) :



Oxigenul din esterii acidului fosforic coordinează de asemenea, studiul complecşilor fiind făcut în multe lucrări de extracţie, datorită importanţei practice deosebite de care se bucură metoda extracţiei în tehnologia de obţinere a uraniului. Aducţii azotatului de uranil cu 2 moli de trietil-fosfat, *trans*-$(NO_3)_2UO_2[OP(OC_2H_5)_3]_2$ [987, 988, 1841], respectiv cu 2 moli de tri-*n*-butil-fosfat, *trans*-$(NO_3)_2UO_2[OP(O\text{-}n\text{-}C_4H_9)_3]_2$ [1297, 1560, 1841, 3246] au fost studiaţi cu raze Röntgen şi s-a constatat o coordinare analoagă cu alţi liganzi (în poziţie *trans*).

Lucrări de extracţie cu esteri fosforici, alchil-fosfonici şi dialchil-fosfinici s-au făcut asupra azotatului de uranil cu esterii :

— tri-*n*-butil-fosfat : $UO_2(NO_3)_2[OP(OC_4H_9)_3]_2$ în *n*-dodecan [1901, 2768], kerosen [1901] şi tetraclorură de carbon [2419, 3090] ;

— *n*-butil-di-*n*-butil-fosfonat : $UO_2(NO_3)_2[OP(C_4H_9)(OC_4H_9)_2]_2$ [2419 2768, 3090] în *n*-dodecan [2768] şi tetraclorură de carbon [2419, 3090] ;

— di-(*n*-butil)-*n*-butil-fosfinat în CCl_4 : $UO_2(NO_3)_2[OP(C_4H_9)_2OC_4H_9]_2$ [502, 2419] ;

— metil-diizopentil-fosfonat în kerosen : $UO_2(NO_3)_2\{OP(CH_3)[OCH(CH_3)n\text{-}C_3H_7]_2\}_2$ [2755] ;

— fenil-di-(*n*-butil)-fosfonat : $UO_2(NO_3)_2[OP(C_6H_5)(OC_4H_9)_2]_2$ [502] şi altele [2768].

Un studiu amplu se ocupă de spectrele de rezonanţă magnetică ale aducţilor nitratului de uranil cu tetraalchil-metilen-difosfonaţi [2769] :

$(ONO_2)_2UO_2[OP(OR)_2CH_2P(OR')_2O]$: R = R' = C_2H_5, $(CH_3)_2CH$, *n*-C_4H_9, C_2H_5CHCH *n*-C_5H_{11}, *n*-$C_3H_7-CH-CH_3$, *n*-C_6H_{13}, $(CH_3)_2CH-CH-CH_3$ şi R = C_2H_5, R' = $(CH_3)_2CH$; R = *n*-C_4H_9R' = $C_2H_5CHCH_3$.

Amidele acizilor formează aducţi cu nitratul de uranil coordinîndu-se prin atomul de oxigen al acestora. S-au obţinut aducţi de la hexametil-fosfatriamidă $UO_2(NO_3)_2OP[N(CH_3)_2]_3$, octametil-difosfatetramidă $(NO_3)_2UO_2\{[(CH_3)_2N]_2OPOPO[N(CH_3)_2]_2\}$ şi tetrametil-fluoro-fosfadiamidă: $(NO_3)_2UO_2\{OPF[N(CH_3)_2]_2\}$ [3313].

Dacă aceşti aducţi sînt monomeri atomii de U au N.C. = 7 şi 8, iar dacă sînt polimeri ar putea avea coordinanţa 8 cu toţii.

Scanned with OKEN Scanner

Diamida acidului carbonic, ureea, formează aducţi ca:

$UO_2(NO_3)_2[OC(NH_2)_2]_n$: n = 2 şi 6 [1917], n = 2; două forme α şi β [1067], $UO_2(NO_3)(H_2O)[O=C(NH_2)_2]_4NO_3$ (N.C. = 2 + 7?) [1067] şi: $UO_2(NO_3)_2[OC(NH_2)_2]_n \cdot H_2O$: n = 4 şi 5 [1917], metil derivaţii ureei însă se adiţionează numai în proporţie de 2 moli, în compuşi de tipul $(NO_3)_2UO_2L_2$: L = metil-uree $OC(NH_2)NHCH_3$ dimetil-uree(1,3) $OC(NHCH_3)_2$, tetrametil-uree $OC[N(CH_3)_2]_2$ [766], etil-uree $OC(NH_2)NHC_2H_5$ [722] şi dietil-uree(1,3) $OC(NHC_2H_5)_2$ [766].

Dimetil-formamida se coordinează în acelaşi raport molar 2:1, $UO_2(NO_3)_2[O=CH \cdot N(CH_3)_2]_2$ [2833].

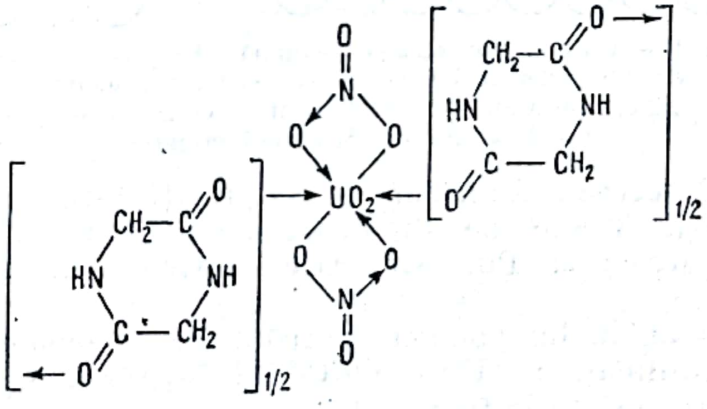
Acetanilida formează un aduct cu 3 moli, $UO_2(NO_3)_2[O=C(CH_3)HNC_6H_5]_3$ [2455] (din care probabil 2 moli se leagă de uranil), iar N-metil-acetanilida, cu 2 moli, $UO_2(NO_3)_2[O=C(CH_3)N(CH_3)C_6H_5]_2$[2455]. Fenacetina (*p*-etoxiacetanilida) formează un aduct similar $(NO_3)_2UO_2[OC(CH_3)NH-C_6H_4-OC_2H_5]_2(H_2O)_n$: n = 0 sau 3 [2454].

Antipirina (fenil-dimetil-pirazolona) formează complexul $(NO_3)_2UO_2[pyr] \cdot 10H_2O$ [2081] iar bromo-antipirina şi nitrozo-antipirina formează aducţi fără apă:

$(NO_3)_2UO_2[Br-pyr]_2$ şi $(NO_3)_2UO_2[ON-pyr]_4$ [2457]

Piramidonul dă un aduct cu 2 moli: $(NO_3)_2UO_2$ [pyram]$_2$ [2453].

Anhidrida glicinei, dicetopiperazina, formează un aduct 1:1 [111], care ar putea fi polimer întrucît ligandul se poate coordina formînd punţi:



Aducţi ai azotatului de uranil se pot forma cu liganzi care se coordinează prin atomul de azot. Astfel s-au izolat aducţi cu amoniacul, ca $(NO_3)_2UO_2(NH_3)_2$-*trans* [2453, 3050].

Se pot izola aducţi şi cu 3 şi 4 moli de amoniac [3050] dar este de prevăzut că excesul de amoniac este reţinut numai prin legături de hidrogen. Acetonitrilul dă un aduct cu 2 moli: $(NO_3)_2UO_2(NCCH_3)_2$ [19, 1622].

Piridina poate da un aduct mixt cu apa: $(H_2O)UO_2(NO_3)_2py$ [1400, 2453] şi unul anhidru: $UO_2(NO_3)_2(py)_2$ [1400, 2453].

Studiul structurii acestui aduct arată că ligandul monodentat este situat în planul hexagonului ecuatorial al uranilului, în poziţia *trans* [1841].

Chinolina se comportă similar: $(NO_3)_2UO_2(qu)H_2O$ [2453]. Sinteza chelatului fără apă $(NO_3)_2UO_2(qu)_2$ [1425] se pare că nu s-a putut reproduce [1453], în schimb s-a preparat aductul acvo-metil-chinolinic, $(NO_3)_2UO_2[2\text{-}H_3C-qu]H_2O$ [1453].

Scanned with OKEN Scanner

Se cunoaşte şi un aduct cu etilendiamina $UO_2(NO_3)_2(en)_2$ [3127].

Se cunosc aducţii : 1 : 1 dintre nitratul de uranil şi bis-(diciclohexil-fosfinil)metan sau bis-[di-(2-etil-butil)-fosfinil]metan, de formulă generală

$(NO_3)_2UO_2[L]$: L = $(ciclo-C_6H_{11})_2PCH_2P(ciclo-C_6H_{11})_2$ şi $[(C_2H_5)_2CHCH_2]_2PCH_2P[CH_2CH(C_2H_5)_2]_2$ [2256].

Un alt anion plan care realizează inele chelatice tetraatomice este *carbonatul*. Ca şi azotatul coordinează în planul ecuatorial perpendicular pe axa uranilului asigurînd simetrie hexagonală. În carbonatul neutru de uranil, $(CO_3)UO_2$ [606, 729, 1009], se recunosc straturi ce conţin într-un plan atomii de uraniu, cei de oxigen ai anionului $CO_3^{2\ominus}$ şi atomii de carbon, atomii de oxigen din uranil fiind perpendiculari pe acest plan (fig. 214) :

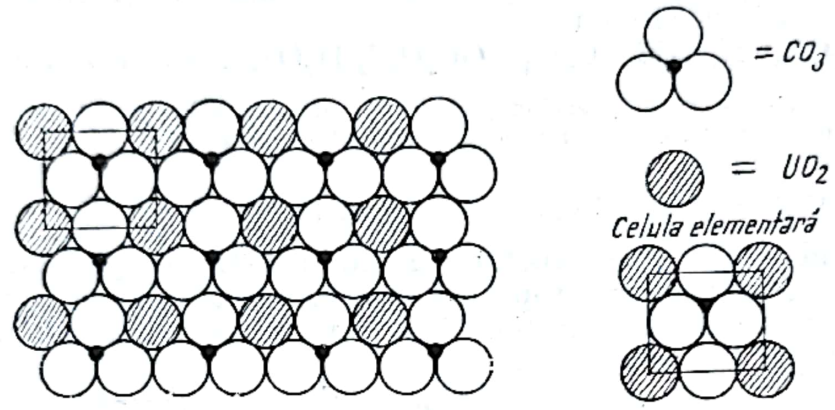


Fig. 214. — Un plan din reţeaua cristalină a UO_2CO_3. Fiecare atom de oxigen din carbonatul bidentat este chelatic şi odată ligand de punte la 2 cationi uranil (şi este în contact cu alţi 4 atomi de oxigen ai stratului). Structură propusă.

Din figură se vede că formula de coordinaţie este $U^{[2+6]}O_2^{[1]}C^{[3]}O_3^{[2+1]}$.

Se cunoaşte o sare de dipotasiu a acidului uranilo-dicarbonic $K_2[UO_2(CO_3)_2]$ (ca şi la Pu, Am) care conţine straturi de bipiramide hexagonale.

Structura anionului polimer dintr-un strat trebuie să corespundă formulei de coordinaţie : $[U^{[2+6]}O_2^{[1]}(C^{[3]}O_3^{[1+1]})_2]^{2\ominus}$. Dispunerea în stratul compact este arătată în figura 215.

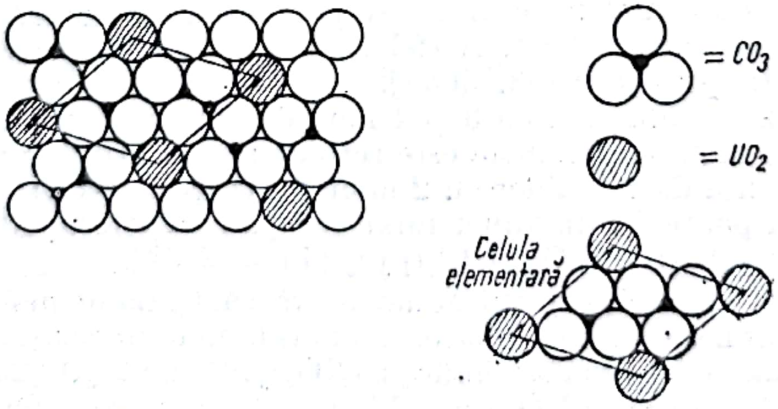


Fig. 215. — Un plan din reţeaua cristalină a $K_2[UO_2(CO_3)_2]$. Fiecare atom de oxigen din carbonat este legat de un carbon şi de un uranil (e în contact şi cu 5 alţi atomi de oxigen). Structură propusă.

Scanned with OKEN Scanner

Anionul tris-carbonato-uranilic este un anion izolat, ca și cel tris--nitrato-uranilic. Aranjamentul în straturi nu este neapărat necesar întrucît un anion este legat numai de un singur uranil, anionii între ei pot fi separați sau prin intermediul cationilor sau prin forțe van der Waals. Anionul izolat este o bipiramidă hexagonală plană (fig. 216).

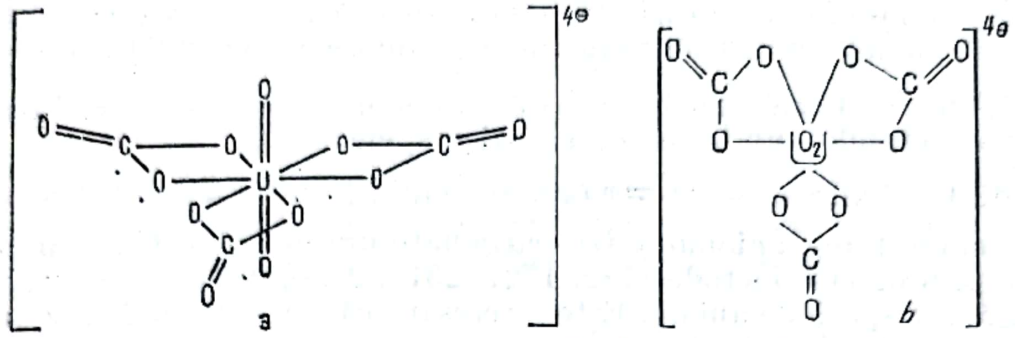


Fig. 216. — Anionul $[UO_2(CO_3)_3]^{4\ominus}$ văzut *a*) în perspectivă și *b*) de-a lungul axei UO_2.

Aranjamentul într-un plan al anionilor de acest fel ar fi așa cum se vede în figura 217.

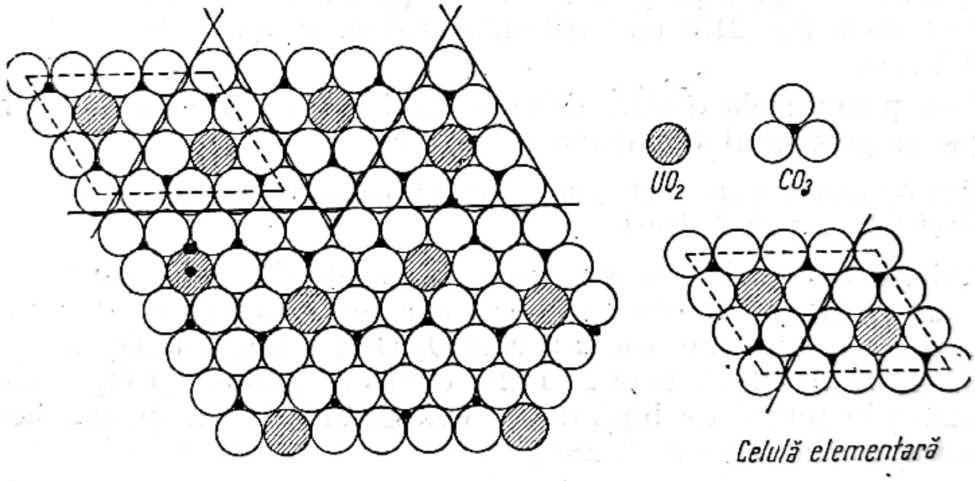


Fig. 217. — Structura unui strat $[UO_2(CO_3)_3]^{4\ominus}$. Celula elementară (trasată cu linii punctate) este constituită din două unități între care există forțe van der Waals — linia din figură — (2 din 3 dintre atomii de oxigen au cîte un vecin U, cîte un C și 5 alți O). Structură propusă.

Formula de coordinație pentru tris-carbonato-uranil este

$$[U^{[2+6]}O_2^{[1]}(C^{[3]}O^{[1]}O_2^{[1+1]})_3]^{4\ominus}.$$

Lucrări care confirmă structura de bipiramidă hexagonală plană sînt elaborate asupra următoarelor săruri : $K_3NaUO_2(CO_3)_3$ [1952, 1953] și $Ca_2UO_2(CO_3)_3 \cdot 10H_2O$ [87]. Această sare de calciu există și în natură [2660].

S-au preparat multe săruri ale acidului tris-carbonato-uranilic, unele încă de foarte mult timp, de pildă $Na_4UO_2(CO_3)_3$ [2298, 2299], pentru

care se cunoaşte constanta de solubilitate [326]; $K_4UO_2(CO_3)_3$ [60, 293, 593] izolată şi sub formă de dihidrat [408];

$(NH_4)_4UO_2(CO_3)_3$ [292, 782, 1494, 1738]; $(NH_4)_6[(UO_2)_2(CO_3)_5(H_2O)_2]H_2O$ [1494]; $Tl_4[UO_2(CO_3)_3]$ [251]; $M_2[UO_2(CO_3)_3]\cdot nH_2O$: M = Mg, n = 18 [584], M = Ca, n = 9 [1494] M = Sr, n = 9 [1494], 10 [336], M = Ba, n = 5 [335, 1494], 6 [1301], 8 [335], M = Co, n = 2 [1494], M = Ni, n = 8 [1494], M = Cu, n = 1 [1494].

Se cunosc multe săruri ale acestui anion cu baze organice ca etilendiamina, guanidina sau cu cationul hexaamminocobaltic [1136].

S-au putut izola unele săruri de amoniu superioare ale acidului tris-carbonato-uranilic sub formă de ulei vîscos, cum sînt :

$H[UO_2(CO_3)_3][NR_3CH_3]_3$: R = *n*-C_8H_{17} şi *n*-$C_{10}H_{21}$ [782].

Comportarea anionului tris-carbonato-uranilic a fost urmărită şi în soluţie prin diverse metode [782, 1727, 2312, 2380, 2861], evidenţiindu-se pe lîngă alte specii de anioni. Este interesant că s-a putut arăta că anionul carbonat se comportă analog cu azotatul, formînd şi anioni cu liganzi monodentaţi (probabil situaţi în poziţii *trans*), de pildă

$[UO_2(CO_3)_2(H_2O)_2]^{2\ominus}$ [1727], $[UO_2(CO_3)_2(OH)_2]^{4\ominus}$ [2861] şi $[UO_2(CO_3)_2(OOH)]^{3\ominus}$ [1634].

O structură asemănătoare are probabil şi sarea $Ca[UO_2(CO_3)_2]\,10H_2O$ [334] care ar putea conţine dicarbonato-diacvo-uranilul izolat astfel $Ca(OH_2)_8[UO_2(CO_3)_2(H_2O)_2]$ dar care ar putea fi alcătuită şi din anionul stratificat (vezi fig. 213) cu cationul de calciu şi apa coordinată la acesta între straturi.

S-au putut izola o serie de complecşi micşti cu carbonatul, hidroxidul, apa şi peroxidul ca ligand :

$M^I_3[(UO_2)_2(OH)(CO_3)_3(H_2O)_5]$ [585], $(NH_4)_2[U(O_2)_2(CO_3)(H_2O)_2]$ sau $(NH_4)_2[UO_2(O_2)(CO_3)(H_2O)_2]$ [1957].

Anionii carboxilici se coordinează la uranil, ca şi carbonatul. Cei mai mult studiaţi complecşi sînt aceia care se formează cu anionul acetat. Triacetato-uranilatul de sodiu : $NaUO_2(OOCCH_3)_3\cdot nH_2O$, n = 0 [925, 3199, 3204, 3205, 3288], n = 2 [1425] conţine anionul $[UO_2(OOCCH_3)_3]^{\ominus}$ [925, 3288] în formă de bipiramidă hexagonală plană (planul hexagonal este foarte puţin încreţit [3288].

Alte săruri preparate, probabil cu aceeaşi structură sînt

$M^I[UO_2(OOCCH_3)_3]\cdot nH_2O$: M^I = K, n = 1 [3200], n = 5 [1425], M^I = Rb, n = 0 [2162], M^I = Cs, n = 0 [559], $M^I = NH_4$, n = 0 [2448], n = 3 [3201];

$M^{II}[UO_2(OOCCH_3)_3]_2\cdot nH_2O$: M^{II} = Mg, n = 6 [1163], 7 [3202], 12 [1708, 2446], M^{II} Ca, n = 6 pînă la 8 [3207], M^{II} = Sr, n = 6 [3206], M^{II} = Ba, n = 3 sau 6 [3203], M^{II} = Zn, n = 6 sau 7 [2447];

$R[UO_2(OOCCH_3)_3]$: R = NH_4, CH_3NH_3, $(CH_3)_2NH_2$, $(CH_3)_3NH$, $(C_2H_5)_2NH_2$, $HO(CH_2)_2NH_3$, $[HO(CH_2)_2]_2NH_2$ şi $[HO(CH_2)_2]_3NH$ [826].

Cationii de beriliu şi cadmiu formează săruri complexe cu raport molar 1 : 1. În acestea este posibil ca ambii anioni acetat să fie coordinaţi — funcţionînd monodentat — fie numai unul, iar celălalt să se lege în reţea prin legături de hidrogen, fie în sfîrşit ambii anioni acetat să fie în reţea fără să se coordineze la uranil acesta fixînd 2 moli de apă asemănător cu acetatul de uranil (v. mai departe) şi cu azotatul acestuia. Formularea

Scanned with OKEN Scanner

în consecință este mai bună dacă se dă sub forma compoziției stoechiometrice.

$(CH_3COO)_2Be(CH_3COO)_2UO_2 \cdot 2H_2O$ [2449]

$(CH_3COO)_2Cd(CH_3COO)_2UO_2 \cdot nH_2O$: n = 5 [1708], 6 [3208]

Sărurile complexe cu acetat alcalin sînt tris-acetato-uranilice :

$NaM^{II}[UO_2(OOCCH_3)_3]_3 \cdot 9H_2O$: M^{II} = Be [524], Mg [2911], Ca [3257];

$M^IZn[UO_2(OOCCH_3)_3]_3 \cdot nH_2O$: M^I = Li, Na, K, n = 6 [1427], M^I = Na, n = 6 (sau 9) [901].

Acetatul de uranil are probabil o structură asemănătoare cu azotatul respectiv, avînd doi moli de apă legați la metal în poziții *trans* ale hexagonului ecuatorial : *trans*-$(H_2O)_2UO_2(OOCCH_3)_2 \cdot nH_2O$, n = 0 [2482], n = 1 [3199, 3205].

Apa se poate înlocui cu alți liganzi, de pildă cu exces de acid acetic se pot obține aducții : $UO_2(CH_3COO)_2CH_3COOH \cdot H_2O$ [657] care ar putea fi o sare de hidroxoniu a acidului triacetatouranilic $[UO_2(OOCCH_3)_3]^{\ominus}H_3O^{\oplus}$, iar $UO_2(CH_3COO)_2(CH_3COOH)_2(H_2O)_2$ [656] ar putea consta din unități dimere de acid acetic : $(H_2O)_2UO_2(CH_3COO)_2(CH_3COOH)_2$.

Trifenil-fosfinoxidul și trifenil-arsinoxidul formează monomeri cu uraniu octacoordinat și dimeri cu metalul numai heptacoordinat, deoarece anionii acetat funcționează ca liganzi de punte :

$[(C_6H_5)_3E-O]_2UO_2(OOCCH_3)_2$ *trans* : E = P, As [193, 2241]

$$[CH_3COO][(C_6H_5)_3EO]UO_2[O-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}=O]_2UO_2[OE(C_6H_5)_3][OOCCH_3]$$ -*trans* : E = P, As [193, 2241], E = As [2240]

Fosfatul de tributil dă naștere unui aduct cu acetatul de uranil similar cu nitratul respectiv

trans-$[(n\text{-}C_4H_9O)_3PO]_2UO_2(OOCCH_3)_2$ [1635].

Acetatul de uranil se mai poate izola cu cîte 2 moli de fenil-dimetil-pirazolonă (antipirină), anilină și chinolină : *trans*-$[L]_2UO_2[OOCCH_3]_2$: : L = [pyr] [2454], $C_6H_5NH_2$ [1424], [qu] [1425].

Acizii halogeno-acetici pot da naștere unor săruri complexe ca și acidul acetic însuși. Astfel s-au izolat sărurile de sodiu cu acizii cloracetic, dicloracetic și bromacetic $Na[UO_2(OOCCH_{3-n}X_n]_3 \cdot mH_2O$: X = Cl, n = 1, m = 2 ; n = 2 ; m = 0 [627], X = Br, n = 1, m = 0 [628].

Diclor-acetatul de uranil cu acetatul de sodiu formează chelatul mixt : $Na[H_3C-COO]UO_2[OOC-CHCl_2]_2$ [628]. Chelați micști formează acetatul de uranil cu peroxidul [25], sau cu sulfatul [32] care dacă se leagă bidentat realizează octacoordinanță la uraniu în anionul $[(SO_4)UO_2(OOC-CH_3)_2]^{2\ominus}$.

Pentru astfel de complecși s-au determinat constantele de stabilitate [32] ca și pentru formarea succesivă a tris-acetato-anionului [31] sau a tris-(cloracetato)-uranilatului [30].

Este deosebit de interesant faptul că în benzen s-a putut forma un complex trifluoro-diacetato-uranilic în prezența cationului tetra-*n*-decil-amoniu, în care, dacă acetatul este bidentat, uraniul realizează o coordinanță egală cu nouă în formă de bipiramidă heptagonală $[(CH_3COO)_2UO_2F_3]\{N(CH_2)_9CH_3]_4\}_3$ [3063].

În soluție benzenică s-au mai identificat dimeri, de compoziție:

$[(CH_3COO)_2UO_2L]_2$: L = $[(H_3C)_2CHO]_2P(O)C_6H_5$; $[(C_2H_5)_2CHCH_2]_2P(O)H$; $[C_2H_5CH(CH_3)]_3PO$ și $H_3CCON[CH(CH_3)_2]_2$ [2772].

Dacă ligandul este 1,10-fenantrolina, aductul este monomer: [ophen] $UO_2(OOCCH_3)_2$ [2772].

Se cunoaște un număr foarte mare de săruri și complecși ai uranilului cu acizii organici, pe lîngă acetații menționați pînă aici.

Omologii acidului acetic formează cu uranilul compuși cu N.C. = 8. Se cunosc compuși cu *acidul propionic*: $M^I[UO_2(OOCC_2H_5)_3 \cdot nH_2O$: M^I = K, n = 0 [501, 2490], $M^I = NH_4$, n=0[501], n=0 și 2 [2490] și *trans*-$(C_2H_5COO)_2UO_2(H_2O)_2$[716]; cu *acidul butiric*: $M^I[UO_2(OOC\text{-}n\text{-}C_3H_7)_3]$: M^I = Na [203], K [501, 2490], *trans*-$(H_2O)_2UO_2[OOC-n\text{-}C_3H_7]_2$ [716] și $[n\text{-}C_3H_7COO]_2UO_2[HOOC-n\text{-}C_3H_7]$ [716, 717]; cu *acidul izobutiric*: *trans*-$[(H_3C)_2CHCOO]_2UO_2(OH_2)_2$ [716] și $[(H_3C)_2CHCOO]_2UO_2[HOOCCH(CH_3)_2]$ [716, 717]; cu *acidul valerianic*: $M^I[UO_2(OOC-n\text{-}C_4H_9)_3]$: M^I = Na [203], K [501, 2490] și *trans*-$[n\text{-}C_4H_9COO]_2UO_2(OH_2)_2$[716]; cu *acidul izovalerianic*: $M^I\{UO_2[OOCCH_2CH(CH_3)_2]_3\}$: M^I = Na [203], K [501, 2490], *trans*-$[(H_3C)_2CHCH_2COO]_2UO_2(OH_2)_2$ și $[(H_3C)_2CHCH_2COO]_2UO_2[HOOCCH_2CH(CH_3)_2]$ [716, 717], cu *acidul capronic*: $Na[UO_2(OOC-n\text{-}C_5H_{11})_3]$ [203]; cu *acidul oleic*: *trans*-$[H_3C(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COO]_2UO_2(OH_2)_2$ [2122]; cu *acidul benzoic*: *trans*-$(C_6H_5COO)_2UO_2(OH_2)_2$, *trans*-$(C_6H_5COO)_2UO_2[O(C_2H_5)_2]_2$, $(C_6H_5COO)_2UO_2(HOOCC_6H_5)$ [719] și $[NH_4][UO_2(OOCC_6H_5)_3]$ [278, 3141]; cu *acidul fenil-acetic* $Na[UO_2(OOCCH_2C_6H_5)_3]$ [203, 204].

Derivații acidului carbonic formează de asemenea complecși de uranil de formulă generală $R^I[UO_2L_3]$: L = etil-xantogenat $SSCOC_2H_5$, izopropil-xantogenat $SSCOCH(CH_3)_2$ și R^I = K [3315], L = dietilditiocarbamat $SSCN(C_2H_5)_2$ și R^I = K [3315], Rb [3314], $N(CH_3)_4$ [381], $H_2N(C_2H_5)_2$ [36, 368].

În soluție benzenică acidul pivalic („trimetil-acetic") formează dimeri cu unii liganzi, ca de pildă:

$\{[(H_3C)_3CCOO]_2UO_2L\}_2$, unde

L = $OCHN(CH_3)_2$, $C_6H_5P(O)[OCH(CH_3)_2]_2$, $HP(O)[CH_2CH(CH_2CH_3)_2]_2$ [2772].

Formarea complexului cu 1,10-fenantrolină ca ligand, în benzen, duce la monomeri deoarece uranilul este saturat la N.C.=6:

$[(H_3C)_3CCOO]_2UO_2$[ophen] [2772].

Hidroxiacizii alifatici formează săruri de uranil *fără apă* de cristalizare, greu solubile, deci probabil polimere prin coordinarea oxigenului hidroxilic la un alt grup uranil decît carboxilul, sau e posibil ca uranilul să rămînă tetracoordinat, realizîndu-se între polimeri legături de hidrogen. Astfel de săruri s-au izolat cu:

acidul glicolic, $[HOCH_2COO]_2UO_2$ [718]; *acidul lactic*, $[H_3CCH(OH)COO]_2UO_2$ [718, 2122]; *acidul fenilglicolic* (mandelic), $[H_5C_6CH(OH)COO]_2UO_2$ [2124]; *acidul tartric*, care formează aducți cu 2 moli de ligand ca apa sau chinolina, $[OOCCH(OH)CH(OH)COO]_{1/2}UO_2(OH_2)_2[OOCCH(OH)CH(OH)COO]_{1/2} \cdot 2H_2O$ (produs greu solubil)[2300] și $[OOCCH(OH)CH(OH)COO]_{1/2}UO_2(qu)_2[OOCCH(OH)CH(OH)COO]_{1/2}$ [1426]; *acidul α-fenil-β-hidroxipropionic* $[HOCH_2CH(C_6H_5)COO]_2UO_2$; *acidul anisic*, $[H_3COC_6H_4COO]_2UO_2$ [2122, 2124] și alții [1116].

Scanned with OKEN Scanner

Acizii fenolici, cu oxigenul fenolic mult mai puțin bazic, cristalizează cu apă și dau tris-chelați ca și acizii carboxilici simpli. S-au preparat numeroase săruri, în special cu *acidul salicilic* cum sînt :

$[(HO-C_6H_4COO)_2UO_2(OH_2)_2]\cdot nH_2O$: n = 0 [720], 3 [2515], 7 [2124] și $[(HOC_6H_4COO)_3UO_2]R$: R = K·9H_2O (oranj), K·13H_2O (galben), NH_4·9H_2O (oranj), NH_4·13H_2O (galben), $CH_3NH_3\cdot 5H_2O$, $(C_2H_5)_3NH$, $H_2NC(NH_2)_2$, *o*-$H_2C-C_6H_4NH_3$, *m*-$O_2N-C_6H_4-NH_3$, $[pyH]H_2O$, $0{,}5Ba\cdot 20H_2O$, $0{,}5Ba\cdot 28H_2O$ [1232, 1856, 2934, 3141,3329].

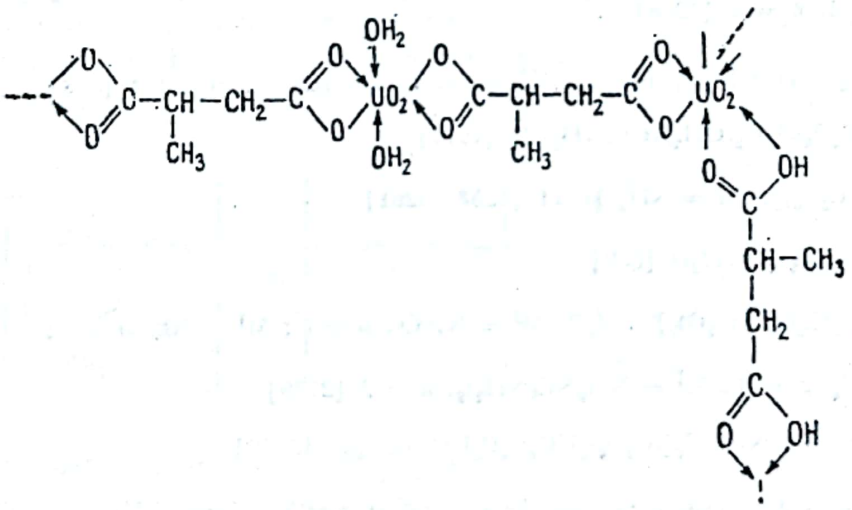
Cu *acidul meta-hidroxibenzoic* s-au izolat compușii : $[(m\text{-}HOC_6H_4COO)_2UO_2(OH_2)_2]\cdot 4H_2O$ [2124], $[(m\text{-}HOC_6H_4COO)_3UO_2][C_6H_5NH_3]$ [3141] și $[(m\text{-}HOC_6H_4COO)_3UO_2[pyH]7H_2O$ [3141], iar *acidul para-hidroxi-benzoic* se cunoaște ca ligand în compușii : $[(p\text{-}HOC_6H_4COO)_2UO_2(OH_2)_2]\cdot 2H_2O$ [2124] și $[(p\text{-}HOC_6H_4COO)_3UO_2]R$: R = $NH_4\cdot 3H_2O$, $[pip]\cdot 3H_2O$, $C_6H_5NH_3\cdot 4H_2O$, *o*-$H_3CC_6H_4NH_3\cdot 3H_2O$ și $Hpy\cdot 4H_2O$ [3141].

Acizii polihidroxi-benzoici s-au folosit pentru a se obține mulți compuși uranilici [1116], de pildă *acidul trihidroxi-benzoic* (galic) formează $[(HO)_3C_6H_2COO]_2UO_2(OH_2)_2$ [2124].

S-a obținut și un dihidrat al unui oxiacid al naftalinei :

$[1\text{-}HO-C_{10}H_6-(2)COO]_2UO_2(OH_2)_2$ [2124].

S-au mai preparat compuși de uranil cu următorii acizi : *acid malonic*, $[trans\text{-}\mu\text{-}OOCCH_2COO]_2UO_2(OH_2)_2\cdot nH_2O$: n=0 [2123], 1 [718, 934, 2123] ; *acid succinic*, *trans*$(\mu\text{-}OOCCH_2CH_2COO)_2UO_2(OH_2)_2$ [934, 2123] ; *acid metil-succinic*. Cu acest acid se formează un compus de compoziție mai complicată, [102] probabil cu structura :



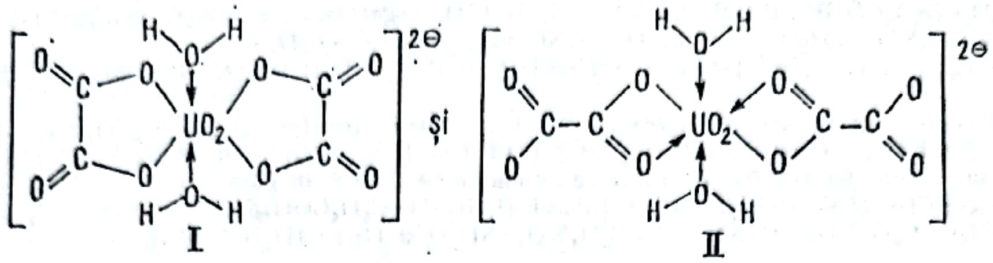
în care se leagă împreună dihidratul și aductul cu un mol de acid în raport molar 1 : 1. *Acidul amino-succinic* (asparagic) formează o sare acidă greu solubilă, trihidratată, avînd probabil următoarea structură amfiionică : $\{trans\text{-}[^{\ominus}OOCCH(NH_3^{\oplus})CH_2COO]_2UO_2(OH_2)_2\}H_2O$ [1956].

Acidul o-aminobenzoie (antranilic) dă compusul $[(H_2NC_6H_4COO)_2UO_2(OH_2)_2]\cdot 2H_2O$ [1956], iar acidul ftalic se leagă, probabil, mai complicat sau conține UO_2 cu N.C. = 4 : $(\mu\text{-}\ OOCC_6H_4COO)_2UO_2$ [355]. De la acidul piridin-dicarbonic (chinaldinic) se cunoaște de asemenea un compus, $(\mu\text{-}OOCC_5H_3NCOO)_2UO_2(OH_2)_2$ [2123].

S-au preparat și alte săruri, în care coordinanța este mai puțin clară [1116].

Deși se cunosc numeroși oxalato-complecși ai uranilului, structura acestora nu este cunoscută încă din determinări de difracție. Există două

posibilităţi de coordinare a anionului oxalic la uranil şi anume simetric, cu inele petaatomice şi asimetric, ca şi alţi compuşi carboxilici, cu inele tetraatomice. Structurile diacvo-dioxalato-uranilatului, de pildă, după cele două posibilităţi de coordinare ar fi următoarele :



I şi II

Tris-oxalato-uranilatul este cu mai mare probabilitate alcătuit după structura II, întrucît pentru aceasta pledează considerente de ordin steric, deşi se cunosc tris-chelaţi similari cu inele pentaatomice (v. mai departe).

Din cauza acestei ambiguităţi, formulările ce urmează se dau restrînse, pentru sărurile în care se prevede octacoordinanţă la uraniu. Astfel de săruri sînt :

$M^I_2[(C_2O_4)_2UO_2(OH_2)_2] \cdot nH_2O$: M^I = Li, n = 2,5 [2537]; M^I = Na, n = 2 şi 0 [590], M^I = K, n = 1 [2534, 2536], 1,5 [877, 2739], 2 [2533, 2536]; M^I = Rb, n = 0 [3259]; M^I = Cs, n = 0 [3260]; M^I = NH_4, n = 0 şi 1 [2299, 2535, 2536]; M^I = $C_6H_5NH_3$, n = 0 [2740]; M^I = Tl, n = 0 [3258]

$M^{II}[(C_2O_4)_2UO_2(OH_2)_2] \cdot nH_2O$: M^{II} = Sr, n = 3 [659, 2536] şi 4 [558]

$(NH_4)_2\{(C_2O_4)_2UO_2(OH_2)[OC(NH_2)_2]\}$ [1917]

$M^I_4[UO_2(C_2O_4)_3]$: M = NH_4 şi Tl [3258, 3261]

$Ba_2[UO_2(C_2O_4)_3] \cdot 7H_2O$ [659]

$M^I_6[(UO_2)_2(C_2O_4)_5(H_2O)_2] \cdot nH_2O$: M^I = K, Cs, n = 8; M^I = Rb, n = 0;

M^I = NH_4, n = 4; M^I = $NH_2NC(NH_2)_2$, n = 2 [2739]

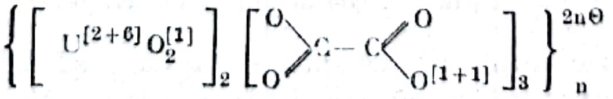
$[C_6H_5NH_3 \cdot OC(NH_2)_2]_6[(C_2O_4)_2UO_2C_2O_4UO_2(C_2O_4)_2]$ [2740]

$M^{II}_3[(UO_2)_2(C_2O_4)_5(H_2O)_2] \cdot nH_2O$: M = H_2en şi n = 1 [2739]

$K_2[(UO_2)_2(C_2O_4)_3(H_2O)_4]$ [2536]

$Cs_2[(UO_2)_2(C_2O_4)_3]$ [2536, 3260]

Compusul cu Cs este greu solubil deci, cu mare probabilitate, polimer prin inele chelatice tetraatomice, aşa cum rezultă şi din formula de coordinaţie a anionului



fiecare atom de oxigen fiind coordinat la cîte un uranil, formînd o rețea plană.

În unele lucrări s-a urmărit reacția de substituție a complecșilor oxalici ai uranilului [2741] identificîndu-se anioni cu liganzi micști, cu hidroxil, tiocianat sau sulfit :

$[UO_2(OH)_2(C_2O_4)(H_2O)_2]^{2\ominus}$ [591], $[UO_2(C_2O_4)_2(NCS)_2]^{4\ominus}$ [1914], $[UO_2(C_2O_4)(SO_3)_2]^{4\ominus}$ [3290]

Printre sărurile izolate în care se atribuie coordinanța 8 la uraniu sînt

complecși oxalici cu carbonat $(NH_4)_2[CO_3]UO_2[C_2O_4]$ $(H_2O)_2$-*trans* [588],

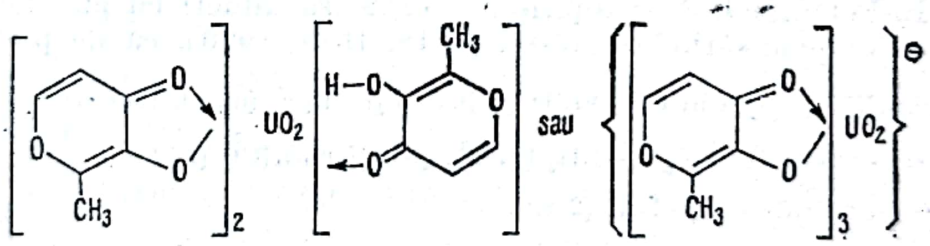
fluorură $Na_3[(H_2O)F_3UO_2(C_2O_4)]\cdot 5H_2O$ și $[H_2NC(NH_2)_2]_4[F_2UO_2(C_2O_4)_2]$-*trans* [590],

tiocianato-sulfat $K_8[(UO_2)_2(C_2O_4)_3(SO_4)_2(NCS)_2]$ [1915],

în care măsurătorile de conductibilitate arată existența electrolitului 2 : 1. S-au preparat săruri similare de sodiu și de bariu.

Chelați cu inele petaatomice pot forma tropolonele, maltolul, cupferonul, oxina. Unii dintre chelați realizează în jurul uranilului coordinanța 5 în loc de 6, prin faptul că atomul de hidrogen al ligandului se implică în legături intermoleculare. Astfel, tropolonatul de uranil $[T]_2UO_2[TH]$ [2361] are metalul heptacoordinat și probabil că 3-izopropil-tropolonatul $[\alpha\text{-iT}]_2UO_2[\alpha\text{-iTH}]$ [867] este asemănător.

Maltolul (2-metil-hidroxi-pirona) formează în soluție un tris-chelat, pe lîngă alte specii [594] care în stare protonată ar fi cu uraniul heptacoordinat, dar ca anion ar putea închide și un al treilea inel chelatic :



În prezența anionilor $HCO_3^{\ominus}$ și $C_2O_4^{2\ominus}$ se formează complecși micști.

Anionul cupferat (anionul N-nitrozofenil-hidroxil-aminei) formează săruri ale tris-chelaților de uranil în care cei trei anioni se dispun simetric în jurul axei uranilului : $\{UO_2[\text{cupferon}]_3\}^{\ominus}$ [1382, 1541, 1542].

S-au preparat sărurile $UO_2[\text{cupferon}]_3M^I$: M^I = Na, K, Rb, Cs, NH_4 [1031, 1033, 1382, 1541, 1542, 1931].

8-Hidroxi-chinolina formează chelați cu cationul de uranil [2366, 2367]. Structura bis-chelatului cu un mol de oxină $[oxin]_2UO_2[oxinH]$ [63, 182, 493, 695, 990, 1248] conține uraniul cu N.C. = 7 și numai tris-chelato-anionii sînt cu uranilul hexacoordinat.

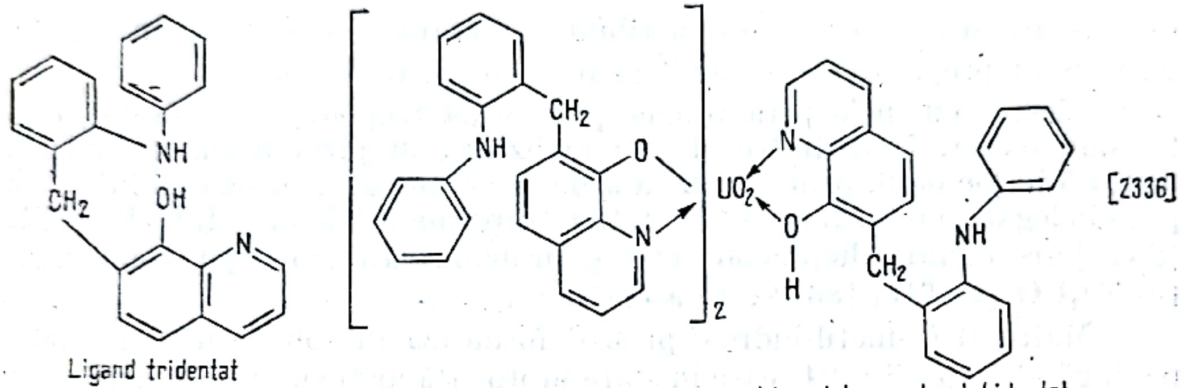
Bis-chelatul se cunoaște și hidratat cu trei și patru moli de apă [182], doi moli fiind probabil coordinați direct la uranil.

Sărurile complexe în care există hexacoordinanţă plană sînt :

$UO_2[oxin]_3M^I$: M^I = Na [63, 493], K [182], K, NH_4, CH_3NH_3, $C_6H_5NH_3$, $(C_2H_5)_4N$, $(C_6H_5)_4As$ [493]

$\{UO_2[2\text{-}R,5\text{-}R'\text{-}7\text{-}R''\text{-}oxin]_3\}^{\ominus}$: R = R' = H, R'' = $SO_3^{\ominus}$ [2476]; R = CH_3, R' = R'' = H [2337]; R = H, R' = H, CH_3, Cl, Br şi R'' = H, Cl, Br, CH_3 [695]; R = H, R' = R'' = Cl, Br, I şi R' = I, R'' = Cl [2044]

În vederea preparării unui agent chelatic tridentat s-a utilizat 7-(α-anilino-benzil)-8-hidroxichinolina. Aceasta formează cu cationul uranil un tris-chelat în care funcţionează numai bidentat :



Ligand tridentat

Ligandul complexat bidentat

[2336]

1,10-Fenantrolina şi dipiridilul formează aducţi cu cîte un mol de ligand, cu diverse săruri de uranil [1918, 1919, 1920], ca de pildă :

[ophen]$UO_2[OH_2]_2Cl(OH)$ [1919]; $[L_1]UO_2[L_2]_2$: L_1 = [dipy], [ophen], L_2 = *o*-, *m*-, *p*-$OOC-C_6H_4-NH_2$ [2492]; $[NO_3]$[ophen]UO_2[L] : L = *o*-, *p*-$OOC-C_6H_4-NH_2$ [2492].

S-au sintetizat alţi 8 chelaţi ai nitratului de uranil cu baze Schiff [1801], în care coordinanţa uraniului este 8.

Inele chelatice hexaatomice se realizează în planul hexagonal al uranilului cu β-dicetonele. Structura cea mai simplă o au sărurile anionilor tris-chelatici obţinuţi cu acetil-acetonă şi sînt de forma $\{UO_2[acac]_3\}M$: M = K, NH_4, CH_3NH_3, $C_6H_5NH_3$, (H) [1233].

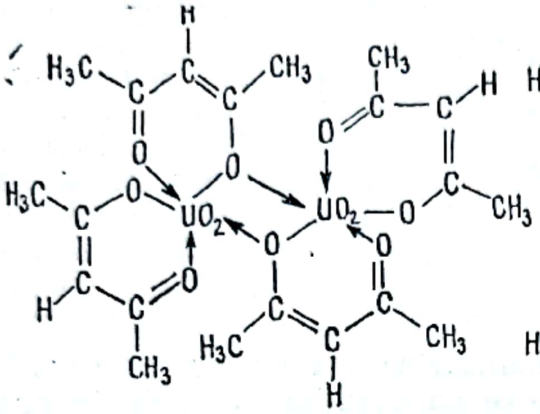
Dacă R = H substanţa este bis-acetil-actonatul de uranil cu un mol de acetil-acetonă, aduct ce se poate extrage în solvenţi organici. Această proprietate a servit pentru determinarea constantelor de stabilitate succesive K_1-K_3 [2586]. Se pare că acest aduct ar putea avea şi o altă structură decît cea chelatică, de pildă să fie un ligand de punte în polimer, care ar justifica o formulare diferită, $UO_2[acac]_2[acacH]$ [2949].

Se cunosc complecşi în care octacoordinanţa este asigurată de apă, *trans*-$\{(H_2O)_2UO_2[acac]_2\} \cdot (n-2)H_2O$, [1493], n = 1 şi 2 [2949].

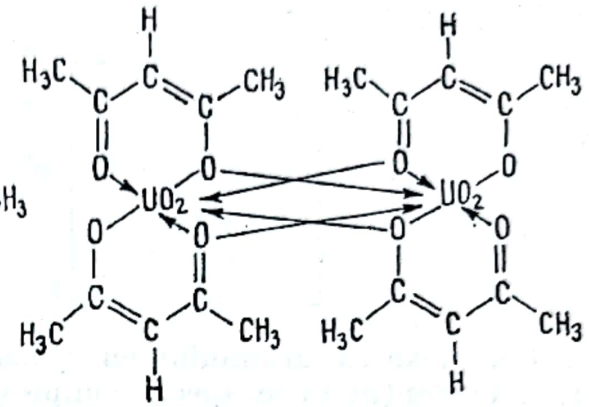
Scanned with OKEN Scanner

Chelatul cu un singur mol de apă (n = 1) conține U cu N.C. = 8 numai dacă este polimer. Bis-acetil-acetonatul anhidru : $\{UO_2[acac]_2\}_n$ [674, 2929] este considerat dimer (n = 2) în care este posibilă octacoordinanța uraniului [674].

Mai probabilă este însă heptacoordinanța, din considerente sterice. Formulările corespunzătoare ar fi :



Uraniul coordinat după o bipiramidă pentagonală



Uraniul coordinat cu cîte 4 atomi de oxigen comuni între inelele de uraniu (?) [673]

Formularea dimerului cu uraniu heptacoordinat permite interpretarea monohidratului ca trecere la octacoordinanță, apa fiind moleculă mică, ar putea completa cea de-a șasea poziție de coordinație în planul ecuatorial. S-au sintetizat 29 complecși uranilici cu β-dicetone și alți 8 chelați cu β-ceto-aldehide și β-ceto-esteri în care coordinanța nu este clară [673]. Alți chelați probabil cu N.C. = 8 la U s-au preparat cu benzoil-acetonă, dibenzoilmetan, benzoil-nicotinoil-metan :

trans-$[(H_2O)_2UO_2(RR'pdn)_2] \cdot (n-2)H_2O$: R = CH_3, R′ = C_6H_5 [1493];

R = R′ = C_6H_5 [1493], n = 2,5 [2592]

$[UO_2(RR'pdn)_2]_n$: R = C_6H_5, R′ = β-C_5H_4N [2593]

$X_2UO_2(RR'pdn)_2$: R = C_6H_5, R′ = β-C_5H_4N [2593]

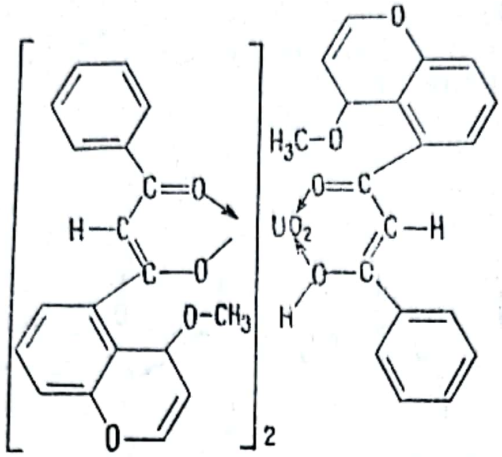
Bis-trifluoro-acetil-acetonatul de uranil fiind anhidru, e polimer : $\{UO_2[tfacac]_2\}_n$ [2644].

Tenoil-trifluoro-acetona formează atît bis-chelatul dihidratat : $[Ttfac]_2UO_2[OH_2]_2$-*trans* [218, 1591], cît și aductul cu un mol suplimentar de ligand : $[Ttfac]_2UO_2[TtfacH]$ [1591, 2208, 3108].

Formarea acestui complex s-a urmărit în soluții organice. Formarea complexilor de tip $UO_2[L]_2$ și constantele de stabilitate K_1 și K_2 sînt urmărite pentru L = *o*-hidroxi-benzoil-acetonă, *o*-hidroxi-dibenzoil-metan, *o*-metoxidibenzoil-metan și di-*o*-anisoil-metan în dioxan 75% (potențiometric, cu electrod de sticlă) [1370].

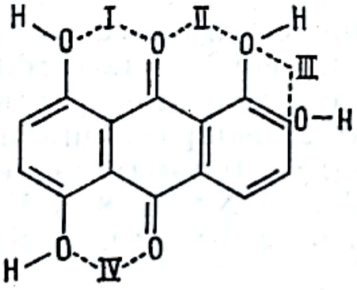
În toți acești complecși se fixează probabil și 2 moli de solvent care completează coordinanța la 8.

Un complex al uranilului sub formă de aduct s-a izolat cu 5-benzoil--acetil-4-metoxi-benzofuran (pongarol) :



[134]

Complexarea uranilului cu chinalizarina s-a urmărit spectro-fotometric, evidenţiindu-se specii complexe cu 1, 2 sau 3 moli de ligand, dar şi complecşi UO_2/Ligand = 2/3 [2280]. Acest lucru este posibil deoarece ligandul poate complexa chelatic în 4 moduri diferite :



Probabilitatea de a închide ciclurile chelatice în poziţiile I, II şi III este aproximativ aceeaşi, totuşi un caracter ceva mai acid al hidroxilului dintre II şi III face ca poziţia II să fie întrucîtva favorizată.

Complecşii chelatici arătaţi pînă aici au anionii planari. Se cunosc însă numeroşi complecşi în care anionul coordinat nu este plan ci tetraedric ca şi $ClC_4^{\ominus}$, $SO_4^{2\ominus}$, $PO_4^{3\ominus}$, sau pseudotetraedric ca şi $IO_3^{\ominus}$.

Acidul iodic, de pildă, formează iodatul de uranil dihidratat : $(IO_3)_2UO_2(OH_2)_2$-*trans* [105] care este instabil şi trece uşor în monohidrat, şi triiodato-uranilatul de potasiu : $[UO_2(IO_3)_3]K \cdot 3H_2O$ [105, 106]-

Anionul perclorat în unii complecşi se pare că funcţionează bidentat, $UO_2[OOClO_2]_3^{\ominus}$ ca şi azotatul, ceea ce se afirmă pe baza datelor spectrale IR [3062] ; în alţi complecşi însă este monodentat, ca în aductul dihidratului cu fosfat de tri-*n*-butil ;

trans-$[(n\text{-}C_4H_9O)_3PO]_2UO_2[OH_2]_2[OClO_3]_2$ [2753, 2756].

Hexahidratul şi aductul cu 6 moli de uree ar putea să nici nu conţină anionii coordinaţi la uranil : $[UO_2(OH_2)_6](ClO_4)_2$ [1853] şi $\{[(H_2N)_2CO]_6UO_2\}(ClO_4)_2$ [766].

Scanned with OKEN Scanner

Percloratul poate forma complecși cu azotatul, în prezență de fosfat de tri-*n*-butil, fapt ce s-a evidențiat prin extracția în tetraclorură de carbon [2419].

Anionul sulfat, tetraedric, complexează cu uranilul formînd trisulfato-uranilați, dar acești complecși s-au recunoscut numai în soluție [93, 1791] ca și un complex anionic mixt cu acetatul $[(CH_3COO)_2UO_2(SO_4)]^{2\ominus}$, alături de alte specii [32]. Pentru sărurile în stare solidă există puține date de structură, de pildă, s-a stabilit că în $Cs_2[(UO_2)_2(SO_4)_3]$ [2543] coordinanța uraniului este în formă de bipiramidă pentagonală și cationii de cesiu sînt de două feluri cu N.C. = 8 și cu N.C. = 12. S-a mai stabilit că în sulfatul de uranil, complexat cu uree, $UO_2[OC(NH_2)_2]_nSO_4$, n = 4 [766, 1067], n = 1—4 [1917], sulfatul funcționează monodentat și de punte, realizînd un anion polimer [1067]. S-ar părea că uraniul nu realizează octacoordinanță cu anionul sulfat. Totuși, în unele săruri sulfato-complexe există apă reținută în proporție de 2 moli care probabil sînt fixați la uraniu, ca și în azotat sau acetat. În astfel de complecși sulfatul este ori monodentat realizînd hexacoordinanță, ori bidentat cu N.C. = 8 pentru uraniu. Astfel de săruri sînt :

$M_2[UO_2(SO_4)_2(H_2O)_2]\cdot nH_2O$: $M_2 = K_2$, n = 0 [95, 2489] n = 1 [2187], n = 2 [2004]; $M_2 = KH$, n = 0 [2005]; $M_2 = Rb_2$, $(NH_4)_2$, n = 0 [2489]; $M_2 = Cs_2$, n = 0 [2188], $M_2 = Tl_2$, n = 1 [1628], $M_2 = Mg$, n = 3 [2189], precum și

$K_4[UO_2(SO_4)_3H_2O]\cdot 6H_2O$ [2005].

Acidul *o*-toluen-sulfonic formează o sare de uranil tot cu două molecule de apă [2121] probabil cu structura :

$(H_3CC_6H_4SO_3)_2UO_2(OH_2)_2$.

Acidul selenic se comportă asemănător cu cel sulfuric întrucît dă săruri de compoziție analoagă : $K_2[UO_2(SeO_4)_2]$ [2727] (acesta fiind insolubil, este probabil polimer $K_2[UO_2(SeO_4)_22H_2O]\cdot nH_2O$; n = 1 și 3 [2003], $K_4[UO_2(SeO_4)_3H_2O]\cdot 6H_2O$ [2004].

S-a reușit izolarea unui acid diselenato-uranilic tetrahidratat [2002] care are probabil structura unei sări de oxoniu : $[UO_2(SeO_4)_22H_2O]\,[H_3O]_2$.

Acidul ortofosforic și diesterii monoacizi ai acestuia au fost studiați în soluție cu săruri de uranil. S-au stabilit constantele de formare pentru diverse specii complexe, cationice, neutre sau anionice, de pildă : $[UO_2(PO_4H_3)_3]^{2\oplus}$ [1899, 1900, 2984, 2985] și $[UO_2(PO_4H_2)_2PO_4H_3]$ [157, 2664].

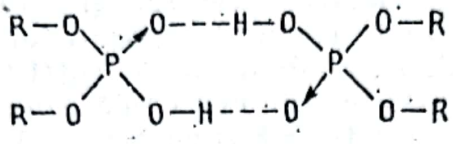
În aceste specii probabil că acidul ortofosforic se coordinează monodentat iar fosfatul diacid, bidentat, completarea coordinației realizîndu-se cu molecule de solvent, apă sau un compus organic cu oxigen care poate fi legat atît direct de uranil cît și prin intermediul legăturilor de hidrogen ale apei legate coordinativ [1046].

Dintre esteri, acidul „dibutil-fosforic", (di-*n*-butil-esterul acidului ortofosforic) a fost studiat cum reacționează cu cationul uranil, la extracția în solvenți organici. În soluții diluate se formează specii mononucleare în care acest acid funcționează atît bidentat cît și monodentat, dacă e în exces (mai mult de 4 moli)

trans-$[(RO)_3PO]_2UO_2[OOP(OR)_2]_2$: R = n-C_4H_9 [870, 1296]

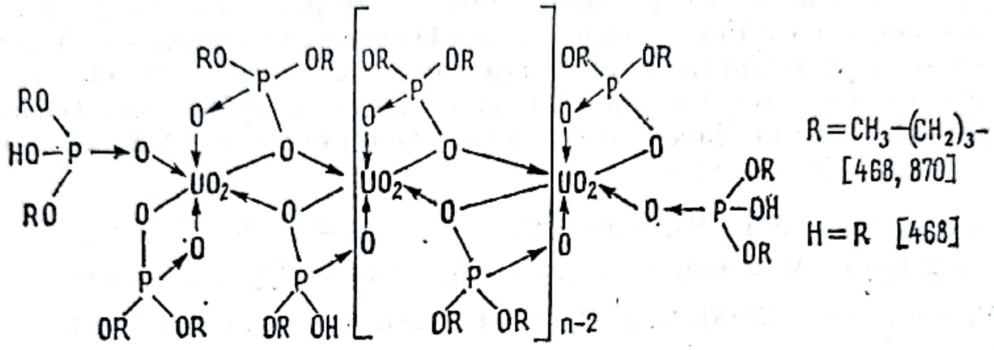
Cu trei moli de ester-acid, s-a putut izola o sare care conține anionul tris-[di-*n*-butil]-fosfato-uranilic : $\{[(RO)_2POO]_3UO_2\}^{\ominus}$ [1562].

În soluții concentrate și cu mai puțin acid dibutil-fosforic, (între 2 și 3 moli) care e dimer în soluție



[870]

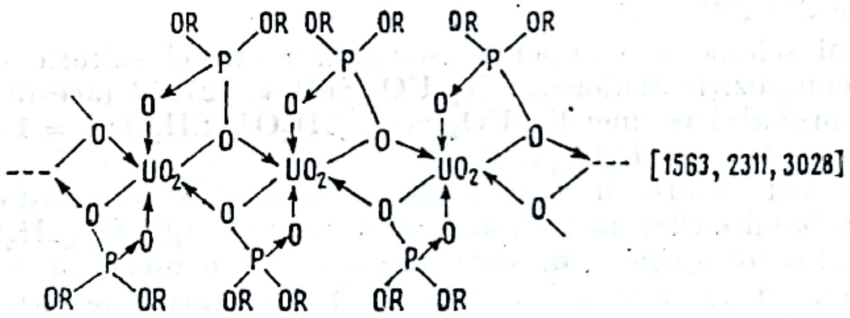
se formează polimeri de tipul



R = $CH_3-(CH_2)_3-$ [468, 870]

H = R [468]

Dacă acidul dibutil-fosforic este în proporție de 2 moli față de uranil, se formează un polimer, în lanț :



[1563, 2311, 3028]

care se poate izola în stare solidă.

Fosfatul de tri-*n*-butil în amestec cu acidul di-*n*-butil-fosforie extrage mai bine în solvenți neapoși cationul de uranil decît fiecare în parte întrucît acesta se coordinează atît cu agentul chelatic cît și cu ligandul monodentat, evitîndu-se astfel polimerizarea care este cauza slăbirii efectului de extracție :

trans-$[(RO)_3PO]_2UO_2[OOP(OR')_2]_2$: R = R' și R ≠ R' [1561].

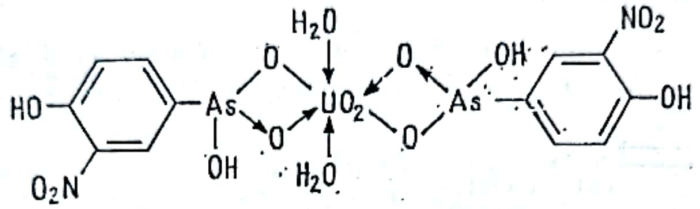
Pe măsură ce scade concentrația în ester neutru se favorizează polimerizarea, care este de tipul celei arătate mai sus, unde H = R.

S-au studiat sisteme și cu alți esteri fosforici, de pildă cu acidul di-(2-metil-hexil)-fosforic care este coordinat la uranil în proporție de

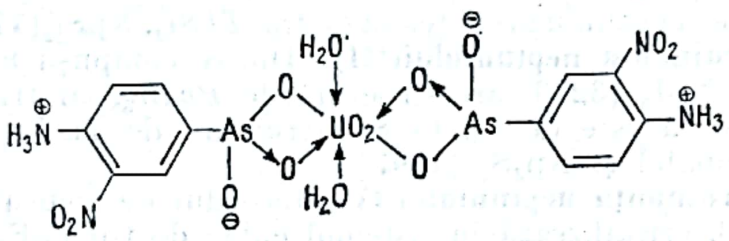
4 moli, cu o structură similară cu aceea a complexului cu acidul dibutilfosforic :

$[HO(RO)_2PO]_2UO_2[OOP(OR)_2]_2 : R = C_4H_9CH(CH_3)CH_2-$ [158].

Acizii cum sînt cel orto-vanadic, *p*-hidroxi-*m*-nitrofenil-arsonic și *m*-nitro-arsanilic (și alții) formează compuși care probabil se coordinează similar la cationul de uranil $\{[(HO)_2VOO]_3UO_2\}^{\ominus}$ [2087]. Acest anion s-a izolat ca sare de amoniu $\{UO_2[(O_2V(OH)_2]_3\}NH_4$ [2087]. S-au izolat și sărurile



[2515]



[2515]

Este foarte probabil ca din mulțimea compușilor de U sintetizați, pe lîngă cei enumerați mai sus cu coordinanța 8 să mai fie încă mulți alții cu aceeași coordinanță. Alți compuși [673] pot avea aparent o coordinanță mai mică dar o structură polimeră ar pleda pentru coordinanța 7 sau 8.

4.3.23.5. Uraniul de grade de oxidare superioare lui (VI). Se pare că uraniul poate exista la gradul de oxidare 7 și chiar 8 întrucît se cunoaște un tetraoxid dihidratat, care la încălzire trece în diuraniu-heptaoxid.

$$2UO_4 2H_2O \xrightarrow{7^\circ} U_2O_7 + 4H_2O + {}^1/_2O_2 \quad [358]$$

Dicarbura de uraniu, ca și cea de toriu, are structură asemănătoare cu CaC_2 dar la hidroliză nu se generează acetilenă ci aproape exclusiv metan [1405]. Distanța interatomică C—C este în jur de 1,5 Å (distanță corespunzătoare unei legături simple) și nu de 1,2 Å a unei legături triple cum este cazul pentru CaC_2. Conductibilitatea carburii de toriu este apropiată de aceea a pulberii de toriu presate, fapt ce pledează pentru o puternică delocalizare a norului electronic în carbura de toriu și probabil și în cea de uraniu care îl deosebește prin aceasta de carbid, acesta fiind un izolator. Spre deosebire de ThC_2, UC_2 are o formă de temperatură înaltă cu structura de CaF_2 [141, 3279]. Duritatea excesivă și infuzibilitatea pledează pentru existența unor legături puternice. Carbonul tetraedric, tetracovalent în rețeaua fluorinei impune uraniului atît octacoordinanță cît și octavalență, ceea ce ar explica proprietățile carburii uraniului.

Priviți în ansamblu, compușii de uraniu, în cel mai mare număr, se cunosc la gradul de oxidare 4, la care se aseamănă mult cu toriul, și

la gradul de oxidare 6 la care este caracteristică forma de uranil. Octacoordinanţa de geometria bipiramidei hexagonale este proprie acestui element şi cîtorva următoare (Np, Pu) deosebindu-se prin aceasta de toate celelalte elemente.

4.3.24. NEPTUNIUL

Valenţe : 3, 4, 5, 6, 7

93 Np

Coordinanţe : 6—12

Ca şi uraniul, acest metal se prezintă în trei forme α, β şi γ. Forma γ, de temperatură înaltă este cubică cu interior centrat [3177].

$$\underset{\text{orto-rombic}}{\alpha\text{-Np}} \overset{278^\circ}{\rightleftharpoons} \underset{\text{tetra-gonal}}{\beta\text{-Np}} \overset{540^\circ}{\rightleftharpoons} \underset{\text{cubic cu interior centrat}}{\gamma\text{-Np}} \qquad [3284]$$

Disiliciura de neptuniu are reţeaua de tip $ThSi_2$, $NpSi_2$[1732, 3197].

4.3.24.1. Octacoordinanţa neptuniului(III). Dintre compuşii *neptuniului trivalent*, triiodura NpI_3 [3273] are structură de $PuBr_3$, iar trisulfura de dineptuniu se pare că este de tip Ce_2S_3 (structură de Th_3P_4 cu goluri) [1897]. Există probabil şi Np_3S_4 [1897].

4.3.24.2. Octacoordinanţa neptuniului(IV). Bioxidul de neptuniu, NpO_2 [2744, 3159, 3279], cristalizează în sistemul cubic de tip CaF_2.

Simetria *antiprismatică* revine reţelei de tetrafluorură de neptuniu NpF_4 [496, 1551, 2733, 3279].

Fluoro-complecşii de neptuniu pot fi polimeri cum este probabil anionul $NpF_6^{2\ominus}$ [1550] sau monomeri, ca sarea de amoniu, $(NH_4)_4NpF_8$ [128, 2306, 2476], în care octacoordinanţa neptuniului este antiprismatică.

Coordinare antiprismatică are neptuniul în tetrakis-acetil-acetonat : $Np[acac]_4$ [3004] şi, probabil, în perfluoro-butiril-pivaloil-metanat : $Np[RR'pdn]_4$: R = C_3F_7, R' = $(H_3C)_3C$ [2943].

Oxo-sulfura de neptuniu are reţeaua *PbFCl* : NpOS [3159].

Coordinare *dodecaedrică* există în reţeaua tetraclorurii de neptuniu : $NpCl_4$ [3175, 3279] ca şi în germanatul $NpGeO_4$ şi ortosilicatul de neptuniu $NpSiO_4$ cu structură de *zircon* [1552].

Reţeaua *scheelitei* o găsim în molibdaţii dubli următori :

$Na_2Np(MoO_4)_3$ [1012, 2231], şi $M_4Np(MoO_4)_4$: M = Li [2231], Na [1012, 2231].

Este posibil ca hexacloro- şi hexabromo-complecşii de neptuniu să fie octacoordinaţi, dacă sînt polimeri [449]. Tetraclorura adiţionează un număr impar de moli de dimetil-sulfoxid

$NpCl_4n[OS(CH_3)_2]$: n = 3, 5 sau 7 [168],

în care probabil este implicat cu un număr de coordinaţie impar (dacă toţi liganzii se coordinează direct la Np).

Coordinarea dodecaedrică (de simetrie S_4) s-a putut dovedi în tetrakis-chelatul neptuniului cu dietilditiocarbamat : $Np[SSCN(C_2H_5)_2]_4$ [167, 311, 455, 456, 458].

Scanned with OKEN Scanner

Azotatul de neptuniu(IV) cristalizează cu apă și cu alți liganzi. Dacă azotatul funcționează exclusiv bidentat și liganzii se coordinează de asemenea la metal, atunci coordinanța neptuniului depășește numărul 8, ca în compușii :

$Np(NO_3)_4 \cdot 2H_2O$ [526, 956], $Np(NO_3)_4 2{,}5[OC(CH_3)N(CH_3)_2]$ [526], $Np(NO_3)_4[OP(OC_4H_9)_3]_2$ [38] și $Np(NO_3)_4 n N_2O_5$; n = 0,2 sau 1,2 [526].

În acest compus din urmă este posibil ca N_2O_5 să se afle sub formă de nitrat de nitroniu $NO_3^{\ominus}$ $NO_2^{\oplus}$, iar nitratul să fie coordinat la Np.

Inele cu 5 atomi se formează la complexarea Np cu acid oxalic. În soluție s-a dovedit că maximum 4 anioni oxalici se coordinează la un cation [1969] și s-au putut izola sărurile $M_4[Np(C_2O_4)_4] . nH_2O$: M = Na, n = 3 [1969]; M = K, n = 4 [1969].

Tetrakis-chelați neutri formează tropolona $Np[T]_4$ [463], 8-hidroxichinolina $Np[oxin]_4$ [879] și unii derivați ai săi.

Prin extracție s-a dovedit existența tetrakis-chelaților cu 2-metil-hidroxichinolină, 5-cloro-8-hidroxichinolină, 5,7-diclor-8-hidroxichinolină, 5,7-dibrom-8-hidroxichinolină și 5-clor-7-iod-8-hidroxichinolină [1553].

Tetrakis-chelat neutru se poate obține, prin extracție, cu tenoil-trifluoro-acetona $Np[Ttfac]_4$ [2937] care s-a și putut izola [1701].

4.3.24.3. Octacoordinanța neptuniului(V). Se cunoaște în fluoro-complexul Na_3NpF_8 [453, 3016] probabil de tip CaF_2 și în două săruri tris-carbonato-neptunilice(V) $M_5[NpO_2(CO_3)_3]$: M = K, Cs [1152], de structură bipiramidal-hexagonală ca și $UO_2^{2\oplus}$ (v. p. 457).

4.3.24.4. Octacoordinanța neptuniului(VI). Se întîlnește în octafluoro-neptuniatul(VI) de sodiu Na_2NpF_8 [3016], izostructural cu cel de uraniu, deci de tip CaF_2.

Difluorura de neptunil NpO_2F_2 [3275] este izostructurală cu cea de uranil, metalul fiind anturat în formă de bipiramidă hexagonală „încrețită" (v. p. 448—449). Chelații de neptunil formează o bipiramidă hexagonală foarte puțin încrețită, aproape plană, cu anionul acetat, în sarea de sodiu : $Na[NpO_2(OOCCH_3)_3]$ [3275, 3279, 3288].

Aceeași structură trebuie să o aibă tris-carbonato-neptunilatul tetrapotasic $K_4[NpO_2(CO_3)_3]$ [1151] ca și anionul tris-nitrato-neptunilic în acetonă : $NpO_2(NO_3)_3^{\ominus}$ [3061].

Nitratul de neptunil este capabil ca și cel de uranil să dea aducți, cu doi moli de ligand monodentat. Astfel, hexahidratul este izotip cu analogul de uranil, deci trebuie formulat astfel :

$\{[NO_3]_2NpO_2(OH_2)_2$-*trans*$\}4H_2O$ [526]

S-a izolat un aduct cu doi moli de tri-*n*-butil-fosfat la azotatul de neptunil :

trans-$[(n\text{-}H_9C_4O)_3PO]_2NpO_2[NO_3]_2$ [38].

Din puținele date structurale disponibile pînă în prezent se recunoaște marea asemănare în comportarea neptuniului cu uraniul. Compuși ai neptuniului heptavalent se cunosc, dar încă nu s-a semnalat existența vreunui compus cu valența 8. De asemenea, nu se cunoaște dacă dicarbura NpC_2, de tip CaC_2, poate avea la temperatură înaltă o formă de tip CaF_2, ca în cazul uraniului.

Scanned with OKEN Scanner

4.3.25. PLUTONIUL

Valenţe : 3, 4, 5, 6
94 Pu
Coordinanţe : 6—12

Structura plutoniului metalic îmbracă 6 forme dintre care forma ε este cubică cu interior centrat [1489, 3177].

Un aliaj al plutoniului cu siliciul Pu_2Si_3 [3197] este de tip AlB_2, iar altul $PuSi_2$ [1732] de tip $ThSi_2$, analogul de germaniu $PuGe_2$ [1732] avînd reţea de acelaşi tip.

Aliajul cu siliciul în raport atomic 1 : 1 PuSi [2287] este de tip *FeB*.

4.3.25.1. Octacoordinanţa plutoniului(III). Reţeaua *fluorinei* deformate tetragonal îi revine oxo-fluorurii de plutoniu(III) : PuOF [2974, 2979, 3281]. Celelalte oxohalogenuri PuOX: X = Cl, Br, I [2557], X=I [651] au o structură *antiprismatică+1*, de tip *PbFCl*.

Structura trioxidului de diplutoniu, Pu_2O_3 [2557], este tot de tip CaF_2, dar cu goluri anionice (vezi şi p. 344).

Triclorura de plutoniu, hexahidratată, se consideră ca fiind formată din plutoniu octacoordinat în formă de antiprismă mult distorsionată ca şi unii compuşi similari ai lantanidelor, care justifică formularea complexă $[Pu(OH_2)_6Cl_2]Cl$ [1794, 1903].

Este interesantă modificarea numărului de coordinaţie a trihalogenurii de plutoniu în funcţie de natura halogenului. Coordinanţa reciprocă scade cu numărul de ordine al halogenului. Astfel, trifluorura conţine Pu cu N.C. = 11 (5+6) încît formula de coordinaţie se scrie $Pu^{[5+6]}F^{[3]}F_2^{[1+3]}$, coordinanţă comună multor trifluoruri de lantanide şi actinide. Triclorura conţine Pu cu coordinanţă 9 : $Pu^{[9]}Cl_3^{[3]}$ iar tribromura şi triiodura $PuBr_3$ şi PuI_3 [124, 126, 3274] sînt de tip $PuBr_3$ cu aranjament de *prismă trigonală+2* pentru plutoniu (v. p. 167), pentru care formula de coordinaţie este $Pu^{[8]}Br_2^{[3]}Br^{[2]}$.

Trisulfura de diplutoniu Pu_2S_3 [1897, 3277] este de tip Ce_2S_3 deci de tip Th_3P_4 cu goluri, dar se cunoaşte şi o reţea fără goluri Pu_3S_4 [1897].

Triseleniura de diplutoniu, forma γ, γ-Pu_2Se_3 [1898] are de asemenea o structură de Th_3P_4, cu goluri.

4.3.25.2. Octacoordinanţa plutoniului(IV). Bioxidul de plutoniu, PuO_2 [3159] are reţeaua fluorinei şi este singurul compus cunoscut pînă în prezent de acest tip al Pu(IV).

Tetrafluorura de plutoniu PuF_4 [496, 1551, 2733, 3279] conţine metalul cu simetrie de coordinare *antiprismatică*.

Este probabil ca sărurile hexafluoro-complecşilor să fie polimere, de simetria CaF_2, sau antiprismatice: $PuF_6^{2\ominus}$ [1550]. Octafluoro-plutonatul(IV) este antiprismatic şi se cunosc sărurile M_4PuF_8 : M = NH_4 [128, 2306, 2559], Li (probabil) [3017].

De simetrie antiprismatică se bucură şi iodatul $Pu(IO_3)_4$ [730], în care şi iodul este octacoordinat (3+5) antiprismatic.

Tetrakis-acetil-acetonatul de plutoniu Pu[acac]$_4$ [672, 734, 796, 797, 2788] este antiprismatic. Acest complex intern s-a studiat şi în solu-

Scanned with OKEN Scanner

ție, avînd constantele succesive de formare determinate, ca și posibilitatea de a-l prepara [1505, 1984, 2584, 2585, 2586].

Simetria *dodecaedrică* în rețea de tip *zircon* există în ortosilicatul de plutoniu $PuSiO_4$ [1552] și în tetrakis-chelații de plutoniu cu dietilditiocarbamat $Pu[SSCN(C_2H_5)_2]_4$ [167, 311, 455, 456, 458].

S-a preparat tetrakis-(tropolonatul) de plutoniu(IV): $Pu[T]_4$ [463, 2362], care are aceeași geometrie de coordinare ca și analogii de Th și U(IV) [2362].

Geometria de coordinare a tetrakis-8-hidroxichinolinatului și a unor liganzi similari nu se cunoaște, deși s-au preparat, respectiv s-au extras specii neutre în solvenți neapoși.

Se cunosc tetrakis-chelații de tip $Pu[L]_4$, cu L = 8-hidroxichinolină [879, 2266, 2868], 2-metil-8-hidroxichinolină, 5-clor-8-hidroxichinolină, 5,7 -diclor-8-hidroxichinolină, 5,7-dibrom-8-hidroxichinolină și 5-clor-7-iod-8-hidroxichinolină [1553].

Tetraoxalato-anionul plutoniului(IV), $Pu(C_2O_4)_4^{4\ominus}$ [2098], s-a studiat numai în soluție stabilindu-se constantele succesive de stabilitate.

Azotatul de plutoniu, $Pu(NO_3)_4$ [445, 3036, 3039], s-a studiat în soluție, în care se pare că octacoordinanța generatorului de complex este depășită prin contribuția solventului în soluții azotice formîndu-se și specii

$HPu(NO_3)_5$ și $H_2Pu(NO_3)_6$ [445].

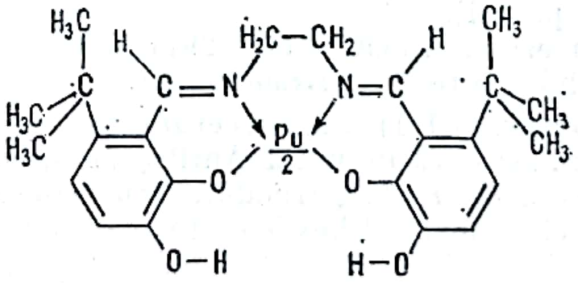
Anionii carbonat și sulfat se comportă similar în soluție:

$Pu(CO_3)_n^{4-2n}$: $1 \leqslant n \leqslant 8$ [782, 1063, 1064]

$Pu(SO_4)_n^{4-2n}$: $1 \leqslant n \leqslant 8$ [1788]

Metafosfatul tetramer formează o sare $Pu(PO_3)_4$ [821] în care este posibilă octacoordinanța pentru plutoniu.

Dintre liganzii polidentați, bis[(-2,3-dihidroxi-6-terț-butil-fenil)-metilen-imino-1,2]-etanul funcționează probabil tetradentat, formînd complexul



[673]

4.3.25.3. Octacoordinanța plutoniului în compuși plutonilici. Cationul plutonil poate fi monovalent $PuO_2^{\oplus}$ și bivalent $PuO_2^{2\oplus}$. Geometria de coordinare este aceeași ca și aceea a uranilului (p. 457). Se cunoaște o sare de potasiu a acidului plutonilo-carbonic, $(KPuO_2CO_3)_n$ [898], a cărei structură este alcătuită din straturi de bipiramide hexagonale plane (v. și p. 456).

Sarea de dipotasiu a acidului dicarbonato-plutonilic are o structură similară cu a analogului uranilic (p. 456), fiind în straturi de bipiramide hexagonale plane, $\{K_2[PuO_2(CO_3)_2]\}_n$ [898].

Scanned with OKEN Scanner

Existenţa anionului tricarbonato-plutonilic $PuO_2(CO_3)_3^{4\ominus}$ [1540] s-a pus în evidenţă în soluţie.

Anionul triacetato-plutonilic este în formă de bipiramidă hexagonală plană în sarea de sodiu $Na[PuO_2(OOCCH_3)_3]$ [925, 3279, 3288].

Azotatul de plutonil cu 2 moli de fosfat de tri-*n*-butil, *trans*-$[(n\text{-}H_9C_4O)_3PO]_2PuO_2[NO_3]_2$ [38, 299, 545, 2558] este probabil de aceeaşi formă, cu atomii coordinaţi în planul ecuatorial.

Cationul plutonil poate lega chelatic cîte 3 anioni de azotat $PuO_2(NO_3)_3^{\ominus}$ [1295, 1661, 3059, 3060] sau sulfat $PuO_2(SO_4)_3^{4\ominus}$ [1540, 2391], în soluţie dovedindu-se existenţa unui complex cu 4 anioni de sulfat $PuO_2(SO_4)_4^{6\ominus}$ [2391].

Din aceasta reiese că plutonilul complexează anionii mai puternic decît uranilul [2391].

8-Hidroxichinolina formează un chelat, $[oxin]_2PuO_2[oxinH]$ [1280, 2366, 2367], însă nu există date privitoare la existenţa a trei inele chelatice legate de plutonil, care le-ar închide de fapt mai uşor decît uranilul.

S-a izolat un dioxalato-plutonilat de bariu care poate fi hexa- pînă la octahidratat : $Ba[PuO_2(C_2O_4)_2].nH_2O$: n = 6—8 [558].

Din datele disponibile pînă în prezent se poate constata că plutoniul se comportă foarte asemănător cu uraniul şi neptuniul. Octacoordinanţa sa este cea mai frecventă deşi se cunosc numeroşi compuşi cu numere de coordinaţie mai mari.

4.3.26. AMERICIUL

Valenţe : 3—6

95 Am

Coordinanţe : 6—12

În stare metalică americiul este hexagonal compact [3177]. *Compuşii de americiu trivalent* sînt în număr relativ mare şi sînt cu metalul înalt coordinat. Simetria *cubică* cu goluri anionice o are trioxidul Am_2O_3 [2557] încît coordinanţa americiului este efectiv 6, întocmai ca şi trioxizii de lantanide (v. p. 344).

Oxoclorura de americiu AmOCl [119, 2977] are structura *PbFCl*, deci coordinarea metalului este *antiprismatică+1*.

Halogenurile americiului(III) au structură asemănătoare cu cele ale plutoniului (p. 472), astfel că bromura $AmBr_3$ [126, 3274] şi iodura AmI_3 [3274] au structură de $PuBr_3$, triiodura fiind considerată de unii autori izotip cu BiI_3 deci cu metalul hexacoordinat octaedric într-o structură hexagonală [126].

Trisulfura de diamericiu Am_2S_3 [3277], (forma γ [744]) este de acelaşi tip cu Ce_2S_3 deci o structură defectă de Th_3P_4.

Americiul trivalent a fost studiat în soluţie cu diverşi agenţi chelatici cum sînt carbonatul, nitrilo-triacetatul şi derivaţi, ca şi cu β-dicetone. Printre speciile în echilibru se admit şi cele care par a fi cu metalul octacoordinat: $Am(CO_3)_4^{5\ominus}$ [782], $Am[NTA]_2^{3\ominus}$ [45, 878] şi $(H_2O)_2Am[RR'pdn]_3$ [2662]. Dacă R şi R′ sînt *terţ*-butil, tris-chelatul este izolat fără solvent şi este probabil monomer, deci hexacoordinat (prismatic trigonal ca şi analogul de europiu?) : $Am[hmacac]_3$ [745].

Scanned with OKEN Scanner

Dacă R și R' sînt CF_3, se izolează o sare de cesiu a cărei structură este similară cu sarea respectivă de itriu (dodecaedric cu 4 muchii *g* implicate în inelele chelatice): $\{Am[hfacac]_4\}Cs$ [505, 745].

S-au stabilit constante de stabilitate pentru mulți complecși aminopolicarboxilici [45, 878] și s-a urmărit comportarea la extracție a β-dicetonaților în prezență de metil-izobutil-cetonă [2662].

Octacoordinanța americiului(IV). Bioxidul de americiu AmO_2 [3159] are o *rețea cubică de tip* CaF_2 iar tetrafluorura AmF_4 [119, 1551, 2977] are o structură *antiprismatică.*

Fluoro-complecșii au și ei metalul anturat antiprismatic în grupe izolate, ca în octafluoro-americiatul(IV) de tetraamoniu $(NH_4)_4AmF_8$ [128, 2306, 2559], iar hexafluoro-anionul $[AmF_6]^{2\ominus}$ [1550] în stare polimeră ar putea fi coordinat antiprismatic sau să fie cu structură de CaF_2 dacă sarea este alcalină. Ortogermanatul și ortosilicatul de americiu(IV) au structura *zirconului*, deci conțin metalul coordinat *dodecaedric*, $AmEO_4$: E = Ge, Si [1552]. 8-Hidroxichinolina formează tetrakis-chelatul neutru, octacoordinat [879].

Americiul pentavalent cunoaște compuși în care cationul americil(V) este similar în structură cu uranilul (p. 457). Astfel, sarea de potasiu a acidului difluoro-americilic: $K[AmO_2F_2]$ [122, 3287] conține anionul $AmO_2F_2^{\ominus}$ cu structura UO_2F_2 (p. 456) alcătuit din bipiramide hexagonale „încrețite" [122]. Anionii carbonato-americilici, în schimb, fiind chelați, sînt alcătuiți din straturi de bipiramide hexagonale plane, ca în sarea: $Rb[AmO_2CO_3]$ (p. 456) [898] și în analogul americiului hexavalent $K_2[AmO_2(CO_3)_2]$ (p. 456) [898].

Anioni izolați în formă de bipiramidă hexagonală plană se cunosc cu acetatul, în tris-acetato-americilatul(VI) de sodiu, $Na[AmO_2(OOCCH_3)_3]$ [925, 3279, 3288].

Din aceste cîteva date asupra compușilor de americiu se desprinde faptul că o importanță mai mare revine gradelor de oxidare inferioare (III și IV) întrucît se formează compuși în număr mai mare la acestea. Octacoordinanța este caracteristică în special gradelor de oxidare IV—VI.

4.3.27. CURIUL

Valențe: 3, 4

96 Cm

Coordinanțe: 6—12

Pînă acum nu cunoaștem structura metalică a acestui element. Compușii săi cunoscuți sînt în majoritate la gradul de oxidare III, singurul stabil în soluții apoase. Date structurale sînt puține și anume se cunoaște rețeaua trioxidului: Cm_2O_3 [2557], care este de tip CaF_2 cu goluri anionice așa încît coordinanța metalului este 6. Halogenurile sînt asemănătoare cu cele de americiu (p. 474), printre care tribromura este de tip $PuBr_3$ cu metalul octacoordinat: $CmBr_3$ [126].

Oxobromura de curiu are structură de *PbFCl*: CmOBr [651].

În soluție s-au studiat echilibre și s-au calculat constante de stabilitate pentru chelați cu acidul nitrilo-triacetic [878] și derivați [47] ca și cu unele β-dicetone, în prezență de metil-izobutil-cetonă [2662].

Scanned with OKEN Scanner

Între speciile formate sînt probabil şi unii complecşi octacoordinaţi, ca de pildă : $Cm[NTA]_2^{3\ominus}$ [47, 878].

Curiul la gradul de oxidare IV este cunoscut în tetrafluorura sa, *antiprismatică* : CmF_4 [120, 1551].

Se cunoaşte şi hexafluoro-curiatul(IV) în care prin polimerizare ar putea exista metalul octacoordinat, sau, în sărurile alcaline, să existe reţeaua de tip CaF_2 : $CmF_6^{2\ominus}$ [1550].

Trivalenţa acestui element se explică prin faptul că la acest grad de oxidare subnivelul $5f$ în completare este semiocupat cu configuraţia $5f^7$, cu o remarcabilă stabilitate. Din datele existente însă nu ne putem face o imagine despre preferinţa curiului pentru un anumit număr de coordinaţie dar este foarte probabil ca să existe, din acest punct de vedere, o mare asemănare cu Gd.

4.3.28. BERKELIUL

Valenţe : 3, 4

97 Bk

Coordinanţe : 6—12 (?)

Deşi structura metalică a acestui element încă nu o cunoaştem, s-au făcut determinări de structură pentru cîţiva compuşi. Astfel se cunoaşte structura unor oxo-halogenuri, toate de tip *PbFCl*, deci cu coordinaţie *antiprismatică+1* pentru metal, similar cu altele ale seriei actinidelor : BkOX : X = Cl [2317], Br, I [651, 1015].

Tribromura de berkeliu, $BkBr_3$ [1028], are probabil structură de UCl_3 (prismatic trigonal + 3).

Tetrafluorura de berkeliu, BkF_4 [123, 1551], are aceeaşi structură *antiprismatică* ca şi a celorlalte actinide.

Se poate observa din aceste cîteva date că berkeliul se înscrie în asemănare structurală cu elementele seriei şi că octacoordinanţa, în special la gradul de oxidare IV (cu configuraţie $5f^7$), ar trebui să-i fie caracteristică.

4.3.29. CALIFORNIUL

Valenţă : 3

98 Cf

Coordinanţe : 6—12 (?)

Acest element este deosebit de interesant, mai ales prin izotopul său 252, întrucît acesta este o sursă de neutroni, poate cea mai puternică cunoscută. Aceasta face posibilă folosirea lui la *neutronografie*, ca şi razele X pentru röntgenografie, avînd o gamă de aplicabilitate extrem de largă.

Pînă în prezent cunoaştem structura unor oxohalogenuri şi a trisulfurii de dicaliforniu. Oxofluorura este de *tip* CaF_2, cu O şi F plasaţi dezordonat în golurile tetraedrice (ca şi în SmOF şi EuOF) : CfOF [2316] pe cînd celelalte oxo-halogenuri CfOX : X = Cl [681, 682, 2317], Br, I [1015, 1028] sînt de *tip PbFCl, antiprismatic+1*.

Trisulfura este de tip Ce_2S_3, deci cu goluri în reţeaua de tip Th_3P_4 : Cf_2S_3 [1015].

Scanned with OKEN Scanner

Determinările au fost făcute cu o probă de 2 mg ^{249}Cf cu timp de înjumătăţire de 323 ani [1015]. S-au făcut de asemenea determinări de constante de stabilitate pentru complecşi de californiu cu acizi aminopolicarboxilici [47] şi cu β-dicetone [2662].

Tribromura de californiu este probabil cu structură trigonal-prismatică+3 (de tip UCl_3) : $CfBr_3$ [1028].

Nu se cunosc structuri în care californiul este tetravalent. Acest element este ultimul în serie pentru care s-au făcut mai multe determinări de structură, pînă în prezent.

4.3.30. EINSTEINIUL

Valenţă : 3

99 Es

Coordinanţe : 6—12 (?)

Oxiclorura de einsteiniu EsOCl [1028] este singura combinaţie cunoscută de coordinanţă *antiprismatică+1*, de tip PbFCl, şi prin aceasta se dovedeşte o analogie în comportarea coordinativă a acestui element cu celelalte actinide.

4.4. GRUPA IV B

4.4.1. TITANUL

Valenţe : (2), 3, 4

22 Ti

Coordinanţe : 4, 5, **6**, 7, 8, 12

În stare elementară titanul are două structuri, cea hexagonal compactă şi cea *cubică cu interior centrat.*

Se cunosc cîteva aliaje ale titanului în raport atomic 1 : 1 cu reţea de tip *CsCl*, de formulă generală : TiM, M = Tc [860], Fe, Co [818, 858, 860], Ni [858, 860, 1887], Ru [858, 860], Rh, Ir [862], Os [858].

Unele aliaje ternare au de asemenea structură de tip CsCl :

$TiCo_2Sn$: [1480, 1911]

$TiNi_2M$: M = Al [1303, 2287], Zn [1303], In [1303, 1911], Sn [1303, 1480]

$TiCu_2M$: M = Al, Sn [1303, 1304], Zn [1303], In [1303, 1304, 1911]

$TiAg_2Al$: [859]

Ti_2MoM : M = Al, Ga [362]

Reţeaua de *tip CsCl ternar* o au şi aliajele de compoziţie mai complexă, cum sînt :

$Ti_5M_3M'_2$: M = Mo, M′ = Ir ; M = Ir, M′ = Re ; M = Rh, M′ = Nb [862]

Ti_5M_4M' : M = Re, M′ = Pd, Au ; M = Rh, M′ = Cr, Mo, W, Re [862]

$Ti_{50}Re_{47}Pt_3$ [862]

Scanned with OKEN Scanner

Aliaje cu alte tipuri de rețele ce implică octacoordinare, sînt :

— de tip CaF_2 (MgMgAs) TiNiSn [1480],

— de tip $MoSi_2$: TiM_2 : M = Au [2341], Zn [2669] și Ti_2M : M = Pd [2159] Cu [2104] Cd [2621],

— de tip Cr_3Si : Pt_3Ti [1949],

— de tip $CuAl_2$: $TiSb_2$ [833, 2287] și Ti_2B [1731],

— de tip AlB_2 : TiB_2 [1732, 3197].

Se cunoaște o fază de compoziție $TiPt_8$ în care celula elementară conține 2 atomi de Ti și 16 de Pt [2342], în care nu este exclusă octacoordinanța pentru Ti.

Dintre compușii titanului, dihidrura TiH_2 [2571, 2775, 3263, 3279] este de tip CaF_2 ca și hidrurile nestoechiometrice TiH_n de compoziții între limitele : $1{,}5 \leqslant n \leqslant 1{,}97$ [2775, 3263].

Dacă ligandul este oxigenul, titanul(IV), în prezența altor metale, se poate încadra într-o rețea de tip CaF_2 dacă aceasta prezintă goluri anionice, astfel ca să-i revină coordinanța preferată 6, ca în compușii $Ca_2Zr_5Ti_2O_{16}$ [2420], $CaZr_3TiO_9$ [2423] și Ln_2TiO_5 : Ln = Y, Gd, Dy [2421].

Se cunoaște și o rețea de CaF_2 deformată, fără goluri anionice : $TiTe_3O_8$ [1040].

Coordinanța 6 pentru titan cu oxigenul ca ligand este aproape exclusivă (v. de pildă [2915]), s-ar putea însă ca uneori, în mici cantități, să ocupe poziții de octacoordinanță. În soluții solide este de asemenea hexacoordinat ca de pildă în compusul natural : $(Y,U,Fe,Ti)[Ti_2O_6]$ [2922].

Numeroase tipuri de rețele conțin titanul coordinat octaedric, printre care cele de tip granat [823, 824] sau piroclor. Un oxid ternar de tip piroclor conține, probabil, pe lîngă titan hexacoordinat și ceva Ti cu N.C.= 8 : $Ca_3Ti_3Nb_2O_{14}$ [1508] care se poate scrie, cu metal hexacoordinat în paranteză, în două feluri : $Ca_3Nb[NbTi_3]O_{14}$ sau $Ca_3Ti[Ti_2Nb_2]O_{14}$.

Octacoordinanța titanului(IV) de formă *dodecaedrică* în complecși discreți, s-a dovedit în aducți ai unor tetrahalogenuri ale sale cu *o*-fenilen-bis-(dimetil-arsină). Inelele chelatice pentaatomice se închid prin muchiile *a*, 4 atomi de halogen fiind legați mai aproape de metal, la vîrfurile *B* ale dodecaedrului de coordinare (v. p. 181, 182) :

$X_4Ti[diars]_2$: X = Cl, Br [616, 617, 620, 622, 623, 624, 626].

Un aduct similar s-a obținut cu *o*-fenilen-bis-(dimetil-fosfină) :

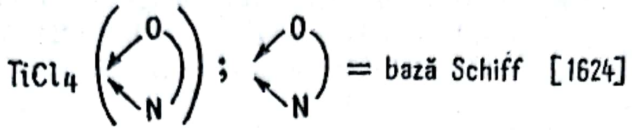
$X_4Ti[diphos]_2$: X = Cl, Br [625].

O structură similară au și aducții cu eterul glicolului, $X_4Ti\,[CH_3OCH_2CH_2OCH_3]_2$: X = Cl, Br [618] și eterii ditioglicolului, $X_4Ti[RSCH_2CH_2SR]_2$: X = Cl, Br ; R = CH_3-, C_2H_5-, C_6H_5- [618], ca și cu dinitrilul dimetil-maleic $X_4Ti[NCC(CH_3)=C(CH_3)CN]_2$: X = Cl, Br [618] ; acest din urmă compus este probabil polimer căci numai astfel se pot

Scanned with OKEN Scanner

realiza legături coliniare cu titanul, condiţie sterică impusă de legătura triplă, dacă aceasta nu se implică ca donor. Un aduct se formează cu un mol de eter dimetilic al etilenglicolului şi un mol de dinitril [618].

Se pare că şi bazele Schiff se comportă similar :



= bază Schiff [1624]

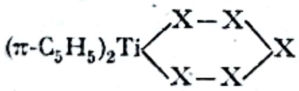
Coordinare dodecaedrică cu inele realizate prin includerea şi deci tensionarea muchiilor *m* s-a stabilit pentru tetranitratul anhidru (v. p. 184) $Ti(NO_3)_4$ [14, 20, 942, 960, 1048], structură pe care o are şi tetrakis-dietilditiocarbamatul $Ti[SSCN(C_2H_5)_2]_4$ [388, 660, 661] şi, probabil, ditiocarboxilaţii : $Ti(SSCC_6H_5)_4$, $Ti(SSCCH_2C_6H_5)_4$ şi $Ti(SSCC_6H_4p\text{-}OCH_3)_4$ [2349] dar nu şi percloratul care se extrage cu metil-izobutil-cetonă, într-o fază neapoasă [762]. În acesta probabil percloratul funcţionează monodentat şi 2 moli de cetonă completează coordinanţa titanului la 6. Se cunoaşte un tetraoxalat tetraacid tetrahidratat $H_4[Ti(C_2O_4)_4].4H_2O$[2234] în care probabil protonii formează ioni de hidroniu : $[Ti(C_2O_4)_4][H_3O]_4$ şi în care nu este exclusă octacoordinanţa titanului, ca şi în tetracupferonat : Ti[cupferon]$_4$ [1530].

În soluţie titanul formează cu 4-metil-tropolonă, 4-izopropil-tropolonă şi 3-carboxi-4-metil-tropolona complecşi 1 :2, 1 : 3 şi 1 :4, în care dacă se închid inele chelatice, se realizează octacoordinanţă :

$Ti[4\text{-}H_3CT]_4$, $Ti[\beta\text{-}iT]_4$ şi $Ti[3\text{-}HOOC\text{—}(4\text{-}H_3C)T]_4$ [856]

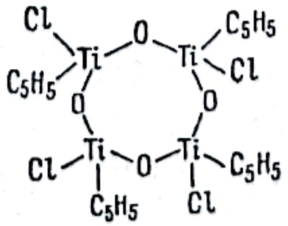
Dacă se admite, convenţional, că într-un complex π anionul ciclopentadienil ocupă 3 puncte coordinative prin trei perechi de electroni, atunci titanului îi revine octacoordinanţă în complecşii :

$(\pi\text{-}C_5H_5)_2TiX_2$: X = hidrogen, halogen, σ-alchil, σ-aril, CO [3226]



X = S, Se [1645]

De fapt în asemenea complecşi titanul are cîte 5 nuclee atomice vecine în fiecare inel ciclopentadienilic, aşa că coordinanţa totală este 12. Un alt complex similar este tetramerul, format din inele octaatomice, în care titanul poate fi considerat coordinat tetraedric (dacă C_5H_5 — este considerat a ocupa un punct coordinativ) sau cu N.C. = 6, sau 8 :



[2805]

Titanul trivalent formează compuşi similari, ca de pildă

$(\pi\text{-}C_5H_5)_2TiCl_2Al(C_2H_5)_2$ [2152]

Punți similare cu cele de clor din compusul de mai sus se realizează probabil în tetraboranatul de titan, volatil : $Ti[(\mu\text{-}H)_2BH_2]_4$ [1352]. Un tetrakis-chelat cu inele pentaatomice formează 8-hidroxichinolina $Ti[oxin]_4$ [736], fiind singurul exemplu de acest fel, dar, în general, liganzii bidentați nu realizează octacoordinanță prin chelatizare cu inele de 5 și 6 atomi nici la titanul trivalent nici la cel tetravalent [615, 724, 2416, 2604, 2950] ceea ce deosebește acest metal de octacoordinanța altor metale din grupe mai mici.

Același lucru este probabil valabil și pentru structura picraților $Ti(C_6H_2O_7N_3)_4$ și $Ti(C_6H_2O_7N_3)_42TiCl_4$ [1759]. Deși sînt evidențe indirecte pentru existența unor anioni ai Ti(III) ca : $TiCl_8^{5\ominus}$ [1077] și $Ti(CN)_8^{5\ominus}$ [1133, 2640], nu avem certitudinea că toți liganzii ar fi coordinați la metal. Un exemplu îl oferă compusul de Ti(IV), Na_3HTiF_8 [3149], în care există ionii $3Na^{\oplus}$, $HF_2^{\ominus}$ și $TiF_6^{2\ominus}$ dezminținu-se octacoordinanța formală care s-ar putea atribui pe baza compoziției.

Dimetil-amido-titanul $Ti[N(CH_3)_2]_4$ [386], probabil polimer, ca și produsul de condensare al acestuia cu acetonitril (anionul N,N-dimetil-acetamidinei), probabil chelat, $Ti[NC(CH_3)N(CH_3)_2]_4$ [386], ar putea conține titanul octacoordinat.

Din cele arătate rezultă că titanul are obișnuit coordinanța 6 în compuși (uneori 4-tetraedric), dar în condiții deosebite se pot obține compuși cu titan octacoordinat, dodecaedric.

4.4.2. ZIRCONIUL

Valențe : (2), 4

40 Zr

Coordinanțe 6, 7, **8**, 9, 10, 12

În stare elementară este dimorf, el cristalizînd atît hexagonal compact cît și *cubic cu interior centrat*. Există cîteva aliaje ale zirconiului cu rețea de tip *CsCl* :

ZrM : M = Co, Ru [858, 860], Os [858]

$Zr_{46}Rh_{54}$ [862]

ZrM_2Al : M = Co [1912], Ni [1303, 1912], Cu [1303, 1304, 1912]

ZrM_2Sn : M = Co, Ni [1480]

$ZrCu_2Zn$ (?) [1303]

O structură înrudită cu cea cubică cu interior centrat, de tip $MoSi_2$, se cunoaște în aliajele următoare :

Zr_2M :M=Pd [2159, 2894], Cu, Ag, Au [2159], Zn [2670]

ZrM_2 :M=Pd [1731, 2667], Au [2156]

O altă rețea cubică, de tip CaF_2(MgMgAs) au aliajele :

ZrMSn : M = Ni, Pd [1480]

Scanned with OKEN Scanner

Unele aliaje de zirconiu — cu proprietăți supraconductoare — sînt de tip Cr_3Si : Zr_3M, în care M = Au [1949], Pb[1949, 2494].

În aliaje de tip : Zr_2M : M = Al [2179], Si [927, 2287], zirconiul formează o rețea de antiprisme ca și aluminiul în Al_2Cu (vezi p. 157, 158). Asemenea aliaje formează zirconiul și cu alte metale Zr_2M : M = Co [1598, 2158, 2494], Ni [1599, 2179], Ga [2386].

Un aliaj ternar are o structură care face trecerea de la tipul $CuAl_2$ la acela al fazelor Laves : $Zr_4Co_4Ge_7$ [1479].

Structura rețelei de FeB o are aliajul ZrSi [2157, 2287], iar a rețelei AlB_2 o au compușii : ZrE_2, în care E = Be, B [3197].

Dependența numărului de coordinație al zirconiului de diferiți factori este subiectul unei lucrări [2387].

Compuși în care zirconiul ar putea fi considerat *bivalent*, se pare că sînt cei cu structură de $CsCl$ în unele calcogenuri : ZrX : X = S, Se, Te [1261].

Hidrura de zirconiu ZrH_2 [2571, 3279] este de tip CaF_2, cu caracter interstițial.

Borohidrura de zirconiu *tetravalent* $Zr(BH_4)_4$ [888, 1352, 1471, 3172] este una dintre combinațiile cele mai volatile ale acestui metal. Octacoordinanța în acest compus este realizată dacă funcționează de la fiecare anion $BH_4^{\ominus}$ cîte 2 atomi de hidrogen, ca atomi de punte $Zr[(-\mu\text{-}H)_2BH_2]_4$ [888]. La temperaturi joase, sub — 160°, s-a putut dovedi însă că trei din atomii de hidrogen fac punte între Zr și B așa că N.C. al zirconiului este în aceste condiții 12 [320], încît formularea corespunzătoare este : $Zr[-(\mu\text{-}H)_3BH]_4$ din care rezultă că de la fiecare $BH_4^{\ominus}$ numai cîte un singur atom de H este localizat prin legătură bicentrică după axa A^3 a tetraedrului.

Se cunosc complecși de acest fel în care se depășește coordinanța 8, ca de pildă $M[Zr(BH_4)_5]$: M = Li, NH_4 [888].

Bioxidul de zirconiu, forma tetragonală, de temperatură înaltă, este de tip CaF_2 : ZrO_2 [2818, 2982, 3279] ca și un tritelurat(IV) : $ZrTe_3O_8$ [1040]. Structura fluorinei, cu goluri anionice o au unii oxizi binari sau ternari ca de pildă : $CaZr_4O_9$ [2354]; $Ca_2Zr_5Ti_2O_{16}$ [2420]; $CaZr_3TiO_9$ [2423] și $Y_2Zr_2O_7$ [2817]. Acest din urmă compus nu este un zirconat propriu-zis căci ar trebui, la această compoziție, să fie cu structura piroclorului, în care i-ar reveni N.C. = 6.

Bioxidul de zirconiu formează soluții solide cu alți bioxizi sau oxizi de lantanide și de metale din grupa II A, de tip CaF_2 [2910]. Un fluorooxid complex $Zr_7O_9F_{10}$ [1369] are o rețea îndeaproape înrudită cu cele ale $\alpha\text{-}UO_3$ și U_3O_8 dar în care se recunoaște numai zirconiu coordinat octaedric și bipiramidal-pentagonal.

Nitruro-fluorura de zirconiu ZrNF [1519] are aceeași rețea de CaF_2 în care azotul este mai puțin de un mol (0,9) iar fluorul mai mult (1,3 moli) față de cantitatea stocchiometrică, de unde un mic *surplus* de anioni în rețea.

Forma frecventă de octacoordinanță care revine zirconiului este aceea *antiprismatică*. Astfel sînt tetrafluorura ZrF_4 [64, 473, 496, 1721, 2733] și unii dintre fluoro-complecși : $CuZrF_8.12H_2O$ [978].

Structură probabil antiprismatică are și octafluorozirconatul de tetralitiu : Li_4ZrF_8 [1647].

O construcție deosebit de interesantă revine hentriacontafluoro-hexazirconatului de heptasodiu, $Na_7Zr_6F_{31}$ [506].

Structura a fost determinată pe un monocristal, prin metoda combinată de difracție a razelor X și de neutroni. Fiecare atom de zirconiu este legat de 8 atomi de fluor după o antiprismă pătratică. Șase asemenea antiprisme au vîrfuri comune astfel încît să închidă o cavitate cuboctaedrică care este ocupată de 1 F. Acest fapt duce la stoechiometria neobișnuită a compusului. O muchie a fiecărei antiprisme este comună cu o antiprismă a unui alt grup octaedric de antiprisme legîndu-se astfel toate grupele laolaltă în rețea, rezultînd anionul polimer

$$\left[Zr_6\left(F_{12} + 2.6\,F + 2\frac{6}{2}\,F + 1\,F\right)\right]_n^{7n\ominus}$$

Atomii de sodiu se situează în afara fețelor triunghiulare ale cuboctaedrului, într-un gol icosaedric. Înlănțuirea antiprismelor se poate urmări pe figura 98 *b*.

În acest compus zirconiul poate fi considerat coordinat antiprismatic+1 întrucît $F^\ominus$ central este octaedric anturat de cei 6 Zr.

Într-un alt fluoro-complex, $Rb_5Zr_4F_{21}$ [475], apar 4 specii de atomi de zirconiu ce se disting coordinativ: Zr_I are N.C. = 7 în formă de bipiramidă pentagonală, Zr_{II} este octacoordinat după o antiprismă pătratică neregulată, Zr_{III} este octaedric și Zr_{IV} are N.C. = 8—1, în formă de antiprismă pătratică cu un colț neocupat.

Rețeaua de tip *PbFCl* o au doi compuși nestoechiometrici, o arseno-sulfură și o arseno-seleniură: $Zr_x\,As_2E : E = S, Se$ [213], în care x este ceva mai mic decît 2.

Tetraiodatul de zirconiu este alcătuit din straturi în care cîte un atom de oxigen al anionului iodic face puntea de legătură între 2 atomi de zirconiu, care e anturat antiprismatic: $Zr(\mu\text{-}O—IO_2)_4$ [1719]. De remarcat faptul că antiprisma este aproape perfectă în această rețea.

Sărurile bazice au adesea o structură în care zirconiul este octacoordinat [1830, 3294], geometria de coordinare fiind foarte frecvent cea antiprismatică.

Sărurile bazice conțin cationul condensat fie în oligomeri, fie în polimeri. Dintre oligomeri, cationul tetramer acvo-hidroxocomplex *):

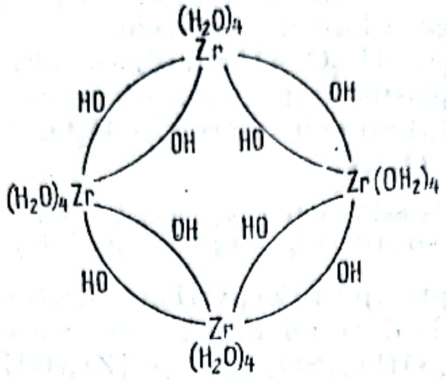
$[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8\oplus}$ [140, 633, 1082, 1860, 2116, 2117]

este alcătuit din 4 antiprisme cu cîte două muchii pătratice comune (vezi fig. 97), vîrfurile comune ale antiprismelor fiind ocupate de $OH^\ominus$ iar cele

---

*) Unii autori afirmă existența ionului de zirconil $ZrO^{2\oplus}$, și-l scriu structural $[Zr{=}O]^{2\oplus}$ bazîndu-se pe unele benzi de absorbție din IR [1782, 2834] cu toate că datele de raze X demonstrează existența punților hidroxilice. Într-una dintre lucrări se afirmă explicit că banda de 900 cm^{-1} nu se datorește grupării $ZrO^{2\oplus}$ ci punților hidroxilice [1262], iar în altă lucrare se arată categoric că toate sărurile bazice ale zirconiului nu conțin gruparea $ZrO^{2\oplus}$ ci punți duble de hidroxil, formînd lanțuri de antiprisme archimediene [630, 2243].

libere de H_2O, ceea ce în proiecţie se redă simplificat astfel :



Acest tetramer există în clorura de „zirconil" „$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$" [904' 1648, 1860, 2116, 2117], în bromura de zirconil „$ZrOBr_2 \cdot 8H_2O$" [2116, 2117] şi, probabil, în percloratul de zirconil „$ZrO(ClO_4)_2 \cdot 8H_2O$" [2440], săruri care ar trebui să fie formulate mai corect astfel : $[Zr(OH)_2(OH_2)_4]_4Cl_8 \cdot 12H_2O$. De acelaşi tip este, probabil, şi azotatul de „zirconil" hexahidratat „$ZrO(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$" [3272].

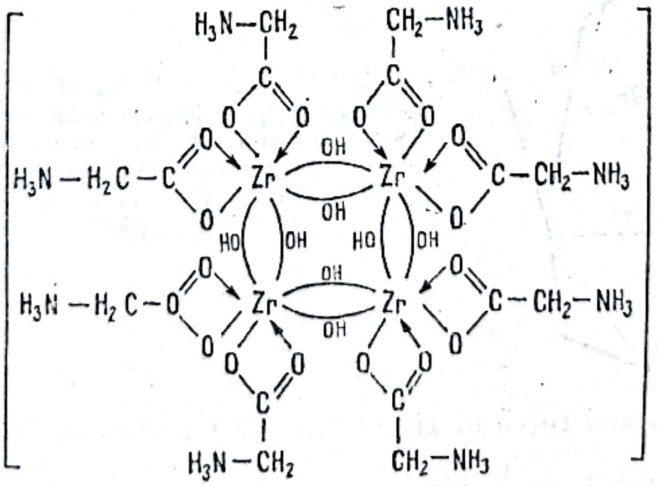
În tetramer, poliedrul de coordinare este deformat şi mai aproape de simetria dodecaedrică decît de aceea antiprismatică [1860].

Diferenţele mici în deformare ne arată şi în acest caz relativitatea atribuirii poliedrului ce se consideră a fi deformat într-o structură concretă (v. şi partea introductivă).

Este probabil că şi hidroxidul care se formează la începutul precipitării $[Zr(OH)_4]_4$ [3292] să fie tetramer, ca şi tiocianatul de „zirconil" : $[pyH][NCS]ZrO(NCS)_2 \cdot 2{-}3H_2O$ [2957].

Cationul de „zirconil" tetramer hidrolizează în soluţie, cu formare de ioni mai bazici : $[(HO)Zr(OH)_2(H_2O)_3]_4^{4\oplus}$ [904].

Este interesant de semnalat că moleculele de apă coordinate la zirconiu se pot înlocui cu oxigen carboxilic prin cîte două inele chelatice dacă acidul organic este glicina :



Sulfatul bazic de zirconiu $Zr(OH)_2SO_4$ [1825, 3217] este alcătuit din lanţuri de antiprisme asemănător cu cel de toriu şi uraniu (v. şi p. 153, 412)

în care grupele $OH^{\ominus}$ sînt ionii ce leagă antiprismele în lanț, iar atomii de oxigen ai anionilor $SO_4^{2\ominus}$ se leagă de celelalte 4 puncte de coordinație prin faptul că un sulfat leagă 3 lanțuri între ele.

Compusul $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ [1583, 2794, 2975, 3217] este alcătuit tot din lanțuri de antiprisme dar vîrfurile comune din lanț sînt ocupate de cîte un oxigen din sulfat iar cele libere, de H_2O, motivul care se repetă fiind $[(H_2O)_4Zr(-\mu\text{-}O-SO_3)_2]_n$.

S-au evidențiat și sulfați bazici tetrameri de ca pildă $[Zr_4(OH)_{12}(HSO_4)_4] \cdot 4H_2O$ [340] care cu HCl gazos formează $[Zr_4(OH)_8Cl_4(HSO_4)_4] \cdot 4H_2O$ [340].

În mediu alcoolic precipită $[Zr_4(OH)_8(SO_4)_4] \cdot 4H_2O$ [340] care nu mai reacționează în condițiile date cu HCl gazos. S-au mai obținut săruri cu anionii tetrameri: $[Zr_4(OH)_{10}(SO_4)_4]^{2\ominus}$ și $[Zr_4(OH)_8(SO_4)_6]^{4\ominus}$ [340].

Geometria antiprismatică de coordinare a zirconiului în unii din chelați este încă o chestiune de ambiguitate. Astfel acetil-acetonatul de zirconiu (v. p. 150, 170, 190, 417) este considerat antiprismatic [672] prin închiderea inelelor chelatice prin cîte două muchii neadiacente, pătratice *s* întinse [2788] care sînt în același timp și muchiile întinse *m* ale chelaților dodecaedrici [1173, 1174].

Simetria *dodecaedrică* de coordinare a zirconiului a fost luată drept simetrie de referință în silicatul de zirconiu, chiar de la începuturile studiilor de difracție cu razele X:

$ZrSiO_4$ [317, 1281, 1580, 1683, 2692, 2929, 3069, 3071, 3161, 3256]

În această rețea (v. p. 205, 206) dodecaedrii ZrO_8 alcătuiesc straturi, înlănțuindu-se prin muchiile *m*, iar prin muchiile *a*, se leagă de tetraedrii de SiO_4, realizînd astfel o rețea tridimensională. În acest fel, fiecare atom de oxigen este comun la un atom de Si, la un atom de zirconiu în vîrful *A* al dodecaedrului și la un al doilea atom de zirconiu în punctul *B*, după cum rezultă și din formula de coordinație și din schema din fig. 218 (s-au figurat numai muchiile *a* și *m*).

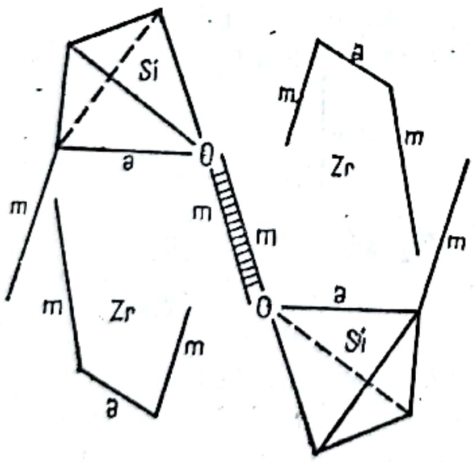


Fig. 218. — Schema de înălnțuire a tetraedrilor SiO_4 și dodecaedrilor ZrO_8 în $ZrSiO_4$. Muchiile *a* se leagă de tetraedri iar muchiile *m* sînt comune între dodecaedri, formula de coordinație fiind $Zr^{[4+4]}\,Si^{[4]}O_4^{[2+1]}$.

La 900°C și 120 kbari rețeaua zirconului se transformă în rețea de tip *scheelită* [2471].

Hexafluoro-zirconatul de hidraziniu

$N_2H_6ZrF_6$ [1629]

este descris a conține lanțuri anionice de ZrF_8 cu coordinare *prismatic trigonală+2* care probabil că se poate considera ca o coordinare dodecaedrică, înlănțuirile făcîndu-se prin muchiile *m* (vezi fig. 218).

Alte rețele tridimensionale în care zirconiul să fie octacoordinat dodecaedric nu cunoaștem în prezent. De pildă, se cunosc granați cu zirconiu dar în aceștia acest metal ocupă de preferință goluri *octaedrice* ca de pildă în compușii

$Ca_3ZrMGa_3O_{12}$: M = Nb, Ta [2022]

$Ca_3Zr_2V_{0,5}M_{2,5}O_{12}$: M = Ga, Fe [2022]

$Ca_{2,5}Zr_{2,5}Ga_3O_{12}$ [2022]

În acest din urmă compus o mică parte a zirconiului (0,5 moli) ocupă goluri dodecaedrice față de 2 moli Zr care ocupă golurile octaedrice. Se cunosc și alți granați similari [824].

Complecși dodecaedrici izolați formează zirconiul în unele fluoruri complexe, ca aceea de beriliu și litiu : $Li_6BeF_4ZrF_8$ [2705], în care Li și Be sînt tetraedric coordinați de fluor astfel încît fluorului îi revine bicoordinanță față de Li, verificîndu-se formula de coordinație $Li_6^{[4]}Be^{[4]}Zr^{[8]}F_{12}^{[3]}$ [2323].

Hexafluorozirconatul dipotasic K_2ZrF_6 [346, 347, 507] este polimer în lanț, înlănțuirea dodecaedrilor fiind făcută prin muchii *m*, comune. Din cei 6 atomi de fluor patru sînt legați de cîte un atom de zirconiu și doi sînt comuni în lanț, acești atomi realizează punțile (vezi p. 194).

Probabil aceeași structură o are și sarea de litiu : Li_2ZrF_6 [1647].

Trihidratul tetrafluorurii de zirconiu este dimer și metalul este coordinat dodecaedric, doi atomi de fluor realizînd puntea probabil printr-o muchie comună *m* :

$[H_2O]_3F_3Zr(-\mu F)_2ZrF_3[OH_2]_3$ [1908, 3125].

Acest trihidrat, prin hidroliză și descompunere termică, generează sarea bazică cu cationul tetramer, octacoordinat [510].

Alte săruri se cunosc de asemenea în stare dimeră, cum sînt hepta- și pentahidratul sulfatului de zirconiu : $[Zr(SO_4)_2 \cdot 7H_2O]_2$ [232, 233, 234] și $[Zr(SO_4)_2 \cdot 5H_2O]_2$ [232, 234, 235]. Unitățile dimere se constituie astfel : $[(H_2O)_4(O_2SOO)Zr(-\mu SO_4)_2Zr(OOSO_2)(OH_2)_4] \cdot 6H_2O$ în heptahidrat, iar în pentahidrat există : $[(H_2O)_4(O_2SOO)Zr(-\mu SO_4)_2Zr(OOSO_2)(OH_2)_4 \cdot 2H_2O$.

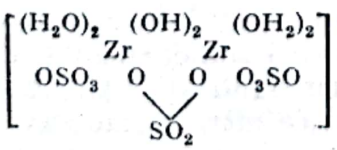
Unități dimere analoage conține și trisulfatozirconatul de dipotasiu, dihidratat :

$K_4[(O_2SOO)_2(H_2O)_2Zr(-\mu SO_4)_2Zr(OH_2)_2(OOSO_2)_2$ [2128].

O structură similară are și sarea de sodiu analoagă, trihidratată $Na_2[Zr(SO_4)_22H_2O] \cdot H_2O$ [236] ce conține anionii într-un polimer spiralic.

Apa este legată numai în proporție în care se asigură octacoordinanța (dodecaedrică). Cu apă mai puțină în compoziție, de pildă în monohidrat, numărul de coordinație este numai 7 [232].

Dimerul bazic $Zr_2(OH)_2(SO_4)_3(H_2O)_4$ [3217] conține zirconiul coordinat dodecaedric cu cîte 2 OH, 4 atomi de O din sulfat și cîte 2 O din apă, probabil în felul următor :



Azotatul bibazic este în schimb polimer, cu zirconiul coordinat dodecaedric cu atomi de oxigen :

$Zr(OH)_2(NO_3)_2(OH_2)_4$ [3216],

constînd din lanţuri infinite, în zig-zag, de compoziţia : $[(H_2O)_2(HO)_2Zr(NO_3)]_n^{n\oplus}$ grupele OH fiind cele de punte.

Azotatul anhidru $Zr(NO_3)_4$ [959] este un compus volatil fiind un complex intern, dodecaedric, inelele chelatice conţinînd probabil muchiile *m*.

Aceeaşi simetrie D_{2d} dodecaedrică are şi tetrakis-(metan-sulfinato)-zirconiul(IV), $Zr[OOSCH_3]_4$ [1772, 1815], ca şi tetrakis-(dietil-ditio-fosfinato)-zirconiul(IV), $Zr[SSP(C_2H_5)_2]_4$ [1962].

Tetrahalogenurile de zirconiu formează aducţi cu *o*-fenilen-bis-dimetilarsina în care se formează inele chelatice după muchiile *a* ale dodecaedrului $X_4Zr[diars]_2$: X = Cl [620, 622, 623, 624, 626], Br [621, 622, 623, 626] (v. p. 181—182).

Tetraclorura şi tetrabromura de zirconiu adiţionează 2 moli de piridină : $ZrX_4 2py$: X = Cl, Br [899]. Dacă aceşti aducţi sînt polimeri ar putea conţine zirconiul coordinat dodecaedric.

Anionul oxalat coordinează zirconiul dodecaedric după muchiile *m*, $Zr(C_2O_4)_4^{4\ominus}$ [1107, 1108, 1333, 1499].

Tetraoxalato-complecşii de zirconiu s-au preparat în mare număr, ca săruri de potasiu, sodiu, amoniu, de guanidiniu sau de oxoniu :

$M_4[Zr(C_2O_4)_4] \cdot nH_2O$: M = Na, n = 4 [2521], 3 [1107, 1108, 1333, 2282] ; M = K, n = 11 [1832], 5 [1499, 1500, 1832, 2521], 4 [1499, 1832, 2283], 3 [2521], 2—3 [341] ; M = NH_4, n = 6 [1832, 3075], 3 sau 4 [2282] ; M = $H_2NC(NH_2)_2$, n = 1 [1153] ; M = H_3O, n = 0 [2234]

$K_2H_2Zr(C_2O_4)_4 \cdot 8H_2O$ [3073]

S-a observat că numărul anionilor de oxalat ce se poate coordina la zirconiu este cel mult 4 [2766, 2968]. S-a preparat şi un oxalat de „zirconil", $H_2[ZrO(C_2O_4)_2] \cdot 3H_2O$ [3293], care probabil că este un tetramer al dihidroxo-zirconiului $[Zr(OH)_2(C_2O_4)_2]_4(H_3O)_8$.

În soluţie s-au determinat constantele de stabilitate ale formării succesive a complecşilor oxalici, $K_1—K_4$ [307].

Dintre agenţii chelatici ai seriei acizilor amino-policarboxilici, acidul nitrilo-triacetic formează complecşi cu 2 moli de anion la un ion de zirconiu [1429, 1717, 2244], de a căror geometrie de coordinare s-a ocupat în detaliu J. L. Hoard şi şcoala sa, prin studiul difracţiei razelor X. S-a stabilit că anionul complex $Zr[NTA]_2^{2\ominus}$ este dodecaedric [1331, 1341, 1343, 1346]. În acest anion complex din sarea de dipotasiu monohidratată, fiecare nitrilo-triacetat este coordinat la zirconiu printr-un atom de azot într-un punct de coordinaţie *A* al dodecaedrului şi trei atomi de oxigen, unul ocupînd cel de al doilea punct *A*, cuprinzînd muchia *a*, şi ceilalţi doi atomi de oxigen ocupînd cîte un punct *B* al dodecaedrului prin includerea unei muchii *m* şi a uneia *g* (v. p. 189).

Acest anion complex are o singură axă de simetrie A^2 şi poate exista în două forme enantiomere, deci apare posibilitatea scindării în antipozi optici [1341], ceea ce este realizabil datorită unei rigidităţi cîştigate prin închiderea a cîte 3 inele pentaatomice de la fiecare nitrilo-triacetat.

Scanned with OKEN Scanner

O simetrie de coordinare deosebită se întîlneşte în triseleniura de zirconiu : $ZrSe_3$ [1678], în care 6 Se se găsesc la 2,73—2,75 Å şi alţi 2 Se la 2,87 Å ce ar putea corespunde unei bipiramide hexagonale.

Din determinările de structură de care dispunem pînă în prezent, pentru compuşii de zirconiu, s-au dezminţit prevederile simetriei cubice de coordinare la complecşii izolaţi [2089, 2307], coordinare valabilă la zirconiul metalic şi la unele reţele de tip CsCl sau CaF_2. De asemenea, cei 8 orbitali hibrizi de tip d^4sp^3 nu îmbracă la zirconiu forma de prismă trigonală+2 (hendecaedru) aşa cum s-a prevăzut [1590].

Chimia compuşilor zirconiului cunoaşte multe substanţe izolate care demonstrează existenţa unor complecşi în soluţie, în care zirconiul este cu mare probabilitate octacoordinat.

Tetrahalogenurile de zirconiu formează mulţi aducţi. Formamida dă naştere unor aducţi în diferite proporţii dintre care aductul cu 8 moli ar putea fi octacoordinat, prin atomii de oxigen $Zr[OCHNH_2]_8Cl_4$ [631].

Amoniacul şi aminele formează de asemenea aducţi în diverse proporţii :

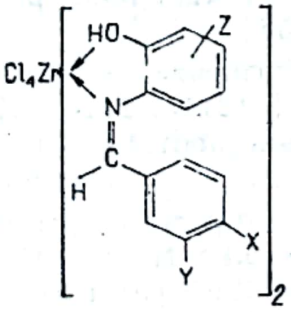
$Zr(NH_3)_nX_4$: X = Cl, n = 8, 4 [1943, 2205], 2[1943]; X = Br, n = 4 [1943]

$Zr(H_2NR)_4X_4$: X=Cl, R=CH_3, C_2H_5 [1943]; X=Br, R= C_2H_5 [1943]; X = Cl, Br R = C_6H_5 [1943]

$Zr[NH(CH_3)_2]_4Br_4$ [2394]

$Zr[L]_2X_4$: X = Cl, Br : L = $O(CH_2)_4$ şi $S(CH_2)_4$ [607, 3214]; X = Cl, L=$C_2H_5OOCC_6H_5$ [2525]; X = F, L = [ophen] [619]

$[Cl_2Zr(dipy)_3]^{2\oplus}$ [619]



X=H, NO_2, Br, $N(CH_3)_2$, OCH_3

Y = H, NO_2

Z = *m*-, *p*-$O_2N-C_6H_4$ [2204]

S-a izolat un aduct al tetraclorurii de zirconiu cu 8 moli de 8-hidroxichinolină : $ZrCl_48[oxinH]$ [1008].

În acetonitril sau dimetil-formamidă se evidenţiază ionul complex $[Zr(NCS)_8]^{4\ominus}$ [1148] şi s-a izolat un aduct d fo ..a : $K_2[Zr(NCS)_6]6[OCHN(CH_3)_2]$ [1148].

Pe lîngă aducţi se formează şi săruri complexe, ca de pildă, difluoro-trioxalato-zirconatul de tetraamoniu $(NH_4)_4F_2Zr(C_2O_4)_3 \cdot H_2O$ [3295], monohidratat, sau tetrafluoro-dicarbonato-zirconatul de tetraamoniu : $(NH_4)_4F_4Zr(CO_3)_2$ [3295].

Scanned with OKEN Scanner

S-au preparat şi tetracarbonato-complecşi ca săruri de potasiu sau guanidiniu :

$K_4Zr(CO_3)_4 \cdot 2H_2O$ [2381] şi $[H_2NC(NH_2)_2]_4Zr(CO_3)_4 \cdot H_2O$ [2381, 3091] ca şi sărurile bazice $(NH_4)_6[Zr_2(OH)_2(CO_3)_6] \cdot 3H_2O$ [1155] şi $K_6[Zr_2(OH)_2(CO_3)_6] \cdot 6H_2O$ [1154, 3091] care conţin anionul dimer $\{[CO_3]_3Zr(OH)_2Zr[CO_3]_3\}^{6\ominus}$.

În soluţii cu exces de carbonat există anionul tetracarbonato-zirconic : $Zr(CO_3)_4^{4\ominus}$ [930].

În contrast cu carbonatul, sulfatul poate forma complecşi în care există de la un anion $SO_4^{2\ominus}$ pînă la 8, legaţi de un cation metalic :

$[Zr(SO_4)(H_2O)_6]^{2\oplus}$ [2440], $[H_2NC(NH_2)_2]_4[Zr(SO_4)_4]H_2O$ [133] şi $K_9H_3[Zr(SO_4)_5]H_2O$ [133].

Spre deosebire de carbonat, sulfatul poate funcţiona probabil şi monodentat.

Similar cu carbonatul se comportă carboxilaţii organici în care există coordinanţă antiprismatică sau dodecaedrică (v. şi p. 416). Principalii acizi cu care zirconiul formează tetrakis-chelaţi monomeri sînt :

acidul acetic $Zr(OOCCH_3)_4$ [1823, 2525], acidul trifluoro-acetic $Zr(OOCCF_3)_4$ [2613, 2614], acidul propionic $Zr(OOCCH_2CH_3)_4$ [1823], cu care se cunoaşte şi sarea bazică $ZrO(O_2CC_2H_5)_2H_2O$ [2409], care este probabil tetramer $[Zr(OH)_2(OOCCH_2CH_3)_2]_4$, acidul butiric $Zr[OOC(CH_2)_2CH_3]_4$ [1823, 2410], acidul izobutiric $Zr[OOCCH(CH_3)_2]_4$ [1823], acidul valerianic $Zr[OOC(CH_2)_3CH_3]_4$ [401], acidul capronic $Zr[OOC(CH_2)_4CH_3]_4$ [401], acidul oenantic $Zr[OOC(CH_2)_5CH_3]_4$ [401], acidul ω-clorhendecanoic $Zr[OOC(CH_2)_9CH_2Cl]_4$ [401], acidul lauric $Zr[OOC(CH_2)_{10}CH_3]_4$ [401, 2395], acidul miristic $Zr[OOC(CH_2)_{12}CH_3]_4$ [2395], acidul palmitic $Zr[OOC(CH_2)_{14}CH_3]_4$ [401, 2395], acidul stearic $Zr[OOC(CH_2)_{16}CH_3]_4$ [401, 2395], acidul benzoic $Zr(OOCC_6H_5)_4$ [2395], acidul *p*-nitro-benzoic $Zr[OOCC_6H_4NO_2]_4$ [2814].

S-au mai preparat săruri de zirconiu cu acizii ftalic, succinic, adipic, malic, salicilic şi camforic [2395], care sînt polimere cu mare probabilitate.

Dietilditiocarbamatul formează un tetrakis-chelat probabil dodecaedric, $Zr[SSCN(CH_2CH_3)_2]_4$ [466, 660, 2458].

Patru inele chelatice pentaatomice se formează cu anionii tropolonei, cupferonului, sau 8-hidroxichinolinei : $Zr[T]_4$ [2113, 2114], $Zr[cupferon]_4$ [1530, 1531] (acest complex intern este dodecaedric [1910]) şi $Zr[oxin]_4$ [1008, 3083].

Chelaţii β-dicetonelor ocupă un loc important printre compuşii zirconiului. Forma de coordinare este probabil între antiprismă şi dodecaedru. Se cunosc complecşi cu multe β-dicetone a căror formulă generală este $Zr[RR'pdn]_4$: R, R' = CH_3, CF_3, C_6H_5, etc. [1325, 1718, 2345].

Aceşti chelaţi nu pot da stereoizomeri întrucît la temperatura ordinară sînt nerigizi [9, 2346]. Acest fapt însă nu împiedică existenţa stereoizomerilor la temperaturi suficient de joase astfel ca vibraţiile să nu depăşească energia de activare necesară trecerii unui stereoizomer într-altul.

Printre chelaţii cu zirconiu octacoordinat, de tipul $Zr[RR'pdn]_4$ sînt cei ce se formează cu :

acetil-acetona : R = R' = CH_3 [314, 757, 949, 2890];
trifluoro-acetil-acetona : R = CF_3, R' = CH_3 [7, 8, 2346];
hexafluoro-acetil-acetona (complex din care se pot obţine oxizi refractari de calitate superioară) : R = R' = CF_3 [581]; 3-nitroacetil-acetona [2798];

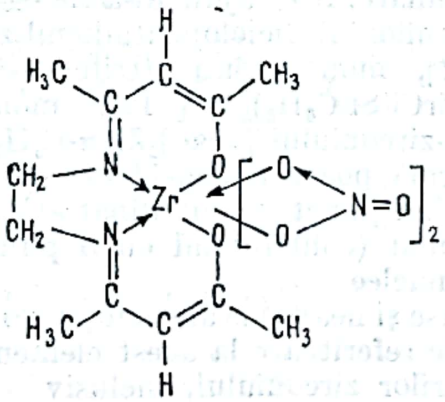
Scanned with OKEN Scanner

tenoiltrifluor-acetona : R = CH_3, R′ = 2-C_4H_3S [678];
1,3-difenil-propandiona : R = R′ = C_6H_5 [3244];
1,2,3-trifenil-propandiona(1,3) [3244];
1-(*p*-bifenilil)-butandiona(1,3) : R = CH_3, R′ = *p*-$C_6H_5-C_6H_4$ [3244];
1-fenil-3-(*p*-bifenilil)-propandiona(1,3) : R = C_6H_5, R′ = *p*-$C_6H_5-C_6H_4$ [3244];
1,3-bis-(*p*-bifenilil)-propandiona(1,3) : R = R′ = *p*-$C_6H_5-C_6H_4$ [3244];
1,3-bis-(1-naftil)-propandiona(1,3) : R = R′ = 1-$C_{10}H_7$ [3244];
1,3-bis-(2-naftil)-propandiona(1,3) : R = R′ = 2-$C_{10}H_7$ [3244].

Se cunosc și complecși micști cu nitrat sau alcanolați (aceștia probabil dimeri) :

$(NO_3)_2Zr[acac]_2$ [400] și $[(NO_3)_2(RO)Zr(acac)]_2$: R = C_nH_{2n+1}, n = 2−9 [400].

Produsul de condensare al etilendiaminei cu acetil-acetona N,N′-etilen-bis-(acetil-aceton-imina) formează chelați cu zirconiul în proporție de 2 moli ligand la unul de metal [1846]; cel de-al doilea mol de ligand se prinde de zirconiu pe planul perpendicular față de cel în care se află primul, realizînd după toate probabilitățile o coordinare dodecaedrică prin muchiile *m a m* ale acestuia. S-au obținut și dicloro- ca și dinitrato-derivații acestui chelat. Coordinanța 8 se realizează în dicloro-complex, dacă acesta este polimer, pe cînd dinitrato-chelatul are N.C. = 8 chiar în monomer :



Cele două grupe NO_3 trebuie să se plaseze în planul perpendicular pe planul ligandului tetradentat, cînd se realizează o simetrie dodecaedrică.

Este interesant de urmărit efectul steric al unor substituenți alifatici asupra coordinanței zirconiului în tetrakis-(-N-alchil-salicil aldiminato)-zirconiu(IV). Dacă alchilul este etil sau izopropil, coordinanța zirconiului este 8 : (*o*-$RNHCC_6H_4O)_4Zr$: R = C_2H_5, $CH(CH_3)_2$ [389]. Dacă alchilul este *terț*-butil, coordinanța este mai mică decît 8 [389], deci nu se închid 4 inele chelatice.

Unii fenoli bivalenți formează inele heptaatomice dacă se leagă chelatic de zirconiu și nu sînt polimeri, ca de pildă :

– 2,2′-dihidroxi-bifenilul $(OC_6H_4C_6H_4O)_2Zr[HOC_6H_4C_6H_4OH]$ [73]

– 2,2′-dihidroxi-binaftilul(1,1′) $(OC_{10}H_6C_{10}H_6O)_2Zr[HOC_{10}H_6C_{10}H_6OH]$ [73]

– 1,8-dihidroxi-naftalenul $(OC_{10}H_6O)_2Zr(HOC_{10}H_6OH)$ [73]

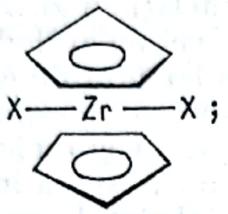
În astfel de complecși numai în stare polimeră se poate realiza coordinanța 8.

Scanned with OKEN Scanner

Dimpotrivă, în aductul format de percloratul de „zirconil" cu 2,2'-bipiridil,-N,N'-dioxid, de compoziţie $[ZrO(dipyO_2)_3](ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$ [1853], octacoordinanţa se realizează în cationul monomer formulat mai potrivit astfel $[(dipyO_2)_3Zr(OH)_2](ClO_4)_2 \cdot H_2O$. Picratul de zirconiu $Zr[OC_6H_2(NO_2)_3]_4$ [2781] ar putea avea metalul octacoordinat. Tetrakis-dimetil-amidura de zirconiu este probabil polimer ca şi produsul de condensare al acesteia cu acetonitril, în care nu este exclusă octacoordinanţa $\{Zr[N(CH_3)_2]_4\}_n$? şi $\{Zr[NC(CH_3)N(CH_3)_2]_4\}_n$? [386].

Dietilamina reacţionează la fel formînd $\{Zr[N(C_2H_5)_2]_4\}_n$? şi $\{Zr[NC(CH_3)N(C_2H_5)_2]_4\}_n$? [386].

Dintre π-complecşii organo-metalici ai zirconiului se pot considera cu metalul octacoordinat, compuşi ca :



X = halogen, hidrogen, σ-alchil, σ aril sau C≡O [977, 3226]

întrucît π-C_5H_5 poate funcţiona tridentat. Dacă se consideră nucleele atomice ca puncte de coordinare, N.C. ajunge să fie egal cu 12. Alţi compuşi de acest tip sînt : di(feniloxid)-diciclopentadienil-zirconiului : $(C_6H_5O)_2Zr(\pi\text{-}C_5H_5)_2$ [1602], monoclorura (trifenil-silil)-di-ciclopentadienil-zirconiului $(\pi\text{-}C_5H_5)_2ZrCl[Si(C_6H_5)_3]$ [542], monoclorura-bis-acetil-acetonato)-ciclopentadienil-zirconiului $[acac]_2Zr(\pi\text{-}C_5H_5)Cl$ [2348].

Acest compus din urmă poate fi considerat octaedric (dacă ciclopentadienilului îi atribuim un punct de coordinaţie) sau dodecaedric respectiv antiprismatic deformat (contribuind cu 3 puncte de coordinare) sau 10, după numărul de nuclee.

Chimia soluţiilor apoase şi neapoase ale compuşilor de zirconiu ocupă un loc important în studiile referitoare la acest element. Particularitatea deosebită a soluţiilor sărurilor zirconiului, inclusiv cele de „zirconil", constă în faptul că îşi modifică proprietăţile în timp (de pildă pe cele spectrale). Această „învechire" sau „îmbătrînire" — proprie în general precipitatelor — este mai pregnantă soluţiilor de săruri ale zirconiului (şi, probabil, ale hafniului) decît la oricare alt element. O trecere în revistă a polimerizării sărurilor de „zirconil" în soluţie este făcută de C. Drăgulescu şi colaboratorii săi [829]. Se admite că în soluţie zirconiul îşi păstrează N.C. = 8 sau, cel puţin în parte, îşi asumă o coordinanţă mai mare [1577].

Dacă în soluţie există şi o altă sare, cationul zirconiului se poate complexa şi cu cationul străin, „îmbătrînirea" constînd în formarea de specii polinucleare mixte. Acest fapt s-a putut pune în evidenţă în sistemul $Zr(NO_3)_4$,—$UO_2(NO_3)_2 \cdot H_2O$ în care la diluţie mare există specii de condensaţi Zr : UO_2 în raport de 1 : 1 [1215] (alături, probabil, de specii bi- şi polinucleare ale zirconiului).

Chelaţii de zirconiu în soluţie prezintă o mare importanţă pentru extracţia în solvenţi neapoşi, mijloc folosit pentru separarea zirconiului dintr-un amestec [2095]. Dintre compuşii de zirconiu studiaţi, pînă în prezent în soluţie, care nu au fost amintiţi pînă aici, se remarcă tetrakis-chelaţii cu 2-nitrozo-1-naftol [1504] şi chelaţi micşti cu acetil-acetonă

și trifluor-acetil-acetonă $[acac]_{4-x}Zr[tfacac]_x$: x=1, 2, 3 sau 4 [7, 8, 2346].

Alți chelați cu acizi organici s-au studiat în privința stabilității lor relative, ca de pildă cu acizii propionic, oxalic, malonic, succinic, lactic, malic [2413], tartric [1644, 2413, 2424], citric [2413, 2424], *meso*-tartric, trioxiglutaric și mucic [1644].

S-a izolat mai demult un ditartrato-zirconat alcalin de compoziție

$M_2Zr[OOCCH(OH)CH(OH)COO]_2 \cdot 8H_2O$ [1875].

Se cunosc mulți alți compuși de zirconiu, în special bazici, a căror constituție nu este cunoscută. Printre aceștia sînt specii cu zirconil octacoordinat cu liganzi ca :

— N,N-dihidroxietil-glicină :

$\{Zr[OOCCH_2N(CH_2CH_2O)_2]_2\}^{2\ominus}$ [1428]

— acidul N-hidroxietil-iminodiacetic :

$\{Zr[OCH_2CH_2N(CH_2COO)_2]_2\}^{2\ominus}$ [1428]

— acidul dietilentriamino-pentaacetic :

$\{Zr[(OOCCH_2)_2NC_2H_4N(CH_2COO)C_2H_4N(CH_2COO)_2]\}^{\ominus}$ [1428]

— acidul 1,2-dihidroxi-benzen-3,5-disulfonic :

$\{Zr[(HO)_2C_6H_2(SO_3)_2]_3\}^{2\ominus}$ [1428]

acest din urmă compus probabil leagă încă 2 moli de solvent sau este polimer, ca și dihidroxi-complexul neutru :

$\{(HO)_2Zr[(HO)_2C_6H_2(SO_3)_2]_2\}_n$ [1428].

Complexonii hexadentați leagă cîte un mol de agent chelatic bidentat astfel că se realizează octacoordinanța zirconiului cu următoarele perechi de liganzi :

— acid etilendiaminotetraacetic și acidul 1,2-dihidroxi-benzen-3,5-disulfonic :

$\{[(O_3S)_2C_6H_2(OH)_2]Zr[EDTA]\}^{2\ominus}$ [1428]

— acidul etilendiaminotetraacetic și acidul 1,8-dihidroxi-naftalin-3,6-disulfonic :

$\{[(O_3S)_2C_{10}H_4(OH)_2]Zr[EDTA]\}^{2\ominus}$ [1429]

— acidul etilendiaminotetraacetic și acetil-acetona :

$\{(acac)Zr[EDTA]\}^{\ominus}$ [1429]

— acidul etilendiaminotetraacetic și acidul citric :

$\{[OOCCH_2C(OH)(COO)CH_2COOH]Zr[EDTA]\}^{2\ominus}$ [1429]

— acidul N-hidroxietil-etilendiaminotriacetic și acidul oxalic :

$\{[C_2O_4]Zr[OC_2H_4N(CH_2COO)C_2H_4N(CH_2COO)_2]\}^{2\ominus}$ [1429]

Din cele arătate rezultă că zirconiul — ca element din seria $5d$ — se comportă mult diferit de titan. Asemănarea lui este cu atît mai mare cu omologul său $6d$ hafniul. Asemănarea în coordinare a acestor două elemente determină însușirile compușilor lor astfel încît aceștia să se asemene între ei mai mult decît compușii oricărei alte perechi de elemente.

Scanned with OKEN Scanner

4.4.3. HAFNIUL

Valenţe : (2), 4

72 Hf

Coordinanţe : 6, 7, 8, 9, 10, 12

Comportarea hafniului este atît de apropiată de cea a zirconiului încît întreaga chimie a acestui element, înainte de descoperirea hafniului, poate fi privită ca şi chimia amestecului zirconiu-hafniu. Izomorfismul compuşilor acestor două elemente le face mai apropiate în comportare decît oricare altă pereche de elemente. Datele despre structura compuşilor de hafniu sînt relativ puţine din cauză că accesibilitatea la acest element este mult mai dificilă decît la zirconiu.

Ca şi zirconiul, hafniul este dimorf, cristalizînd atît în structură hexagonală compactă cît şi în cea *cubică cu interior centrat* [3177].

Unele aliaje binare 1 : 1 sînt de tip *CsCl*, ca de exemplu : HfM : M = Co, Ru [858, 860], Os [858] şi $Hf_{48}Rh_{52}$ [862].

Aceeaşi structură o au şi monocalcogenurile ca HfE : E = S, Se, Te, [1261].

Aliaje ternare de tip CsCl (Cu_2MnAl) sînt :

Hf_2MM' : MM' = FeNi, ReIr [862]

M_2HfM' : M = Co, Ni, Cu, M' = Al [1912], M = Ni, M' = Ga [1912], Lu [862], Sn [1480] şi M = Co, M' = Sn [1480]

iar de tip CaF_2 (MgMgAs) ordonat este NiHfSn [1480].

Aliaje de hafniu de tip $MoSi_2$ sînt cunoscute următoarele :

Hf_2M : M = Pd, Cu, Au [2159], Zn [2669], Cd [2670]

HfM_2 : M = Pd [2156, 2667], Au [2156, 3245]

Hafniul asigură coordinanţa 8 antiprismatică pentru aluminiu în aliajul Hf_2Al [2179] ca şi în alte aliaje de tip $CuAl_2$, cum sînt : Hf_2Ga [2386], Hf_2Si [2178], Hf_2Ge [2177] şi Hf_2Ni [1598].

Diborura de hafniu HfB_2 [3197] este de tip AlB_2.

Fosforului îi revine N.C. = 7 sau 8 în Hf_3P_2 în care metalul are numere de coordinaţie mari, 14, 15 sau 16 [1834].

Hidrurile interstiţiale ale hafniului HfH_2 [3263] şi $HfH_{1.5-1.75}$ [3279] sînt de tip CaF_2.

Tetrakis-tetrahidruroboratul de hafniu $Hf(H_2BH_2)_4$ [888, 1352, 1471, 3177] este volatil şi probabil octacoordinat la metal şi poate forma săruri complexe ca : $M[Hf(BH_4)_5]$, unde M = Li, NR_4 [888].

Bioxidul de hafniu HfO_2 [3279] este şi el de tip CaF_2.

La fel este un tris-telurat(IV) $HfTe_3O_8$ [1040] ca şi oxidul mixt, cu calciu, avînd goluri anionice $CaHf_4O_9$ [2354].

Alţi compuşi în care hafniul să aibă coordinanţa cubică nu se cunosc pînă în prezent, deşi această geometrie i s-a prevăzut mai demult [2307]. S-au studiat însă multe sisteme în soluţii solide dintre bioxidul de hafniu şi alţi bioxizi sau oxizi de lantanide, metale trivalente (Fe^{III}, Cr^{III}),

Scanned with OKEN Scanner

metale bivalente din grupa II A [2910] în care structura este cubică de tip CaF_2.

Coordinare *antiprismatică* are hafniul în rețeaua tetrafluorurii sale (ca și α-ZrF_4) HfF_4 [496, 2733, 2977, 3279].

Trihidratul tetrafluorurii de hafniu, spre *deosebire* de compusul analog al zirconiului, dimer, este polimer antiprismatic :

$[F_2(H_2O)_2Hf(\mu\text{-}F)_{4/2}]_n \cdot nH_2O$ sau $[HfF_4(OH_2)_2]_n \cdot nH_2O$ [1251, 1252, 3125], coordinanța Hf putînd fi privită și ca dodecaedrică [1252].

Hidroliza și descompunerea termică duc la tetramerii bazici ca și în cazul zirconiului [510]. Diclorura și dibromura de „hafnil" octahidratate, $HfOX_2 \cdot 8H_2O$: X = Cl, Br [2116], ClO_4 [1648], conțin cationul tetramer antiprismatic $[Hf_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8\oplus}$ atît în stare solidă [2116] cît și în soluție [2117].

În soluție N.C. = 8 se păstrează, dar poate fi eventual și mai mare [1577]. Săruri cu structură similară mai sînt nitratul hexahidratat „$HfO(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$" [3272] și oxalatul trihidratat : „$H_2HfO(C_2O_4)_2 \cdot 3H_2O$" [3293].

Apa coordinată la cationul tetramer poate fi înlocuită cu substanțe ce conțin oxigen carboxilic, de pildă glicocol, care se fixează chelatic bidentat (vezi la Zr, p. 483) [2243].

Simetria tetrakis-acetil-acetonatului este antiprismatică, care tinde către cea dodecaedrică : $Hf[acac]_4$ [672, 949, 2798].

Simetrie *dodecaedrică* are hafniul în numeroși compuși. Astfel, după ce s-a obținut ortosilicatul de hafniu, hafnonul $HfSiO_4$ [2602], acesta a dat röntgenograme de difracție identice cu cele ale zirconului.

Hexafluoro-hafniatul de dipotasiu, K_2HfF_6 [346] conține anionul polimer $[HfF_6]_n^{2n\ominus}$ întocmai ca și compusul analog al zirconiului.

Se cunosc compuși ai hafniului cu structură de granați în care, de cele mai multe ori, ocupă poziții octaedrice. Poziții octacoordinate ocupă în proporție de 0,5 moli în granatul de calciu al galatului : $Ca_{2,5}Hf_{2,5}Ga_3O_{12}$ [2022].

Tetraclorura și tetrabromura de hafniu reacționează cu *o*-fenilen-bis(-dimetil-arsina) (diars), formînd aducți chelatici, cu inelul închis după muchiile *a* ale dodecaedrului : $Cl_4Hf(diars)_2$ [620, 622, 623, 624, 626]. În amestec de tetraclorură de zirconiu și de hafniu în tetra-hidrofuran, $ZrCl_4$ reacționează mult mai repede și precipită din soluție, oferindu-se astfel o nouă metodă de separare a acestor două metale[620]. Tetrabromura de zirconiu formează un complex analog : $HfBr_4 2[diars]$ [621, 623, 626].

Ca și zirconiul, hafniul formează anioni tetraoxalato-complecși, $[Hf(C_2O_4)_4]_4^{4\ominus}$ [1333, 1499, 2968]. În acești complecși inelele chelatice închid muchiile *m* ale dodecaedrului [1108, 1333, 1499]. S-au obținut și cercetat următoarele săruri :

$M_4[Hf(C_2O_4)_4] \cdot nH_2O$: M = Na, n = 0 [1108], M = Na, n = 3 [1333], M = K, n = 5 [1500] și M = $[H_3O]$, n = 0 [2234].

Acidul nitrilotriacetic se coordinează la hafniu dodecaedric ciclizînd după muchiile *a*, *m* și *g* ale dodecaedrului : $[Hf(NTA)_2]^{2\ominus}$ [1343, 1429].

Scanned with OKEN Scanner

Întrucît cei doi anioni sînt coordinaţi relativ puternic de metalul central, este de prevăzut să se poată obţine stereoizomerii din amestecul racemic al sărurilor de acest tip.

Dintre compuşii obţinuţi dar fără suficiente date structurale asupra octacoordinanţei, sînt de menţionat cei care au foarte probabil hafniul coordinat cu 8 liganzi. Astfel sînt hexafluoro-hafniaţii izomorfi cu analogii zirconiului, cu anionul probabil polimer prin muchiile *m*, ale dodecaedrilor $CuHfF_6 \cdot 4H_2O$, $MHfF_6 \cdot 6H_2O$ (dar şi $M_2HfF_8 \cdot 12H_2O$) : M = Zn, Co, Ni [755], precum şi $MnHfF_6 \cdot 5H_2O$ şi $Cd_2HfF_8 \cdot 6H_2O$ [755]. Acest compus este probabl alcătuit din anioni izolaţi $[HfF_8]^{4\ominus}$, ca şi în celelalte trei săruri de Zn, Co şi Ni.

Tetraclorura de hafniu formează aducţi cu amoniacul, tetrahidrofuranul sau tetrahidrotiofenul :

$HfCl_4 \cdot nNH_3$: n = 8, 6 şi 4 [1448];

$HfX_4[L]_2$: X = Cl, L = $O(CH_2)_4$ şi $S(CH_2)_4$ [607, 3214],

X = Br, L = $O(CH_2)_4$ şi $S(CH_2)_4$ [607].

Se cunoaşte un aduct al tetraclorurii de hafniu cu 8 moli de 8-hidroxichinolină : $HfCl_4 \cdot 8[oxinH]$ [1008].

În solvenţi ca acetonitrilul sau dimetil-formamida, $HfCl_4$ reacţionează cu KNCS şi dă compuşi de forma $K_4[Hf(NCS)_8]$ şi $K_2[Hf(NCS)_6][O{=}CHN(CH_3)_2]_4$ [1148].

S-a obţinut un compus în care există cationul dicloro-tris-bipiridilic al hafniului : $[Cl_2Hf(dipy)_3]^{2\ominus}$ [619].

Compuşii π-diciclopentadienilici se pot considera ca octacoordinaţi : $X_2Hf[\pi\text{-}C_5H_5]_2$: X = halogen, H, σ-alchil- σ-aril sau |C≡O| [977, 3226].

Chelaţii metalelor fiind de mare importanţă practică, de pildă în procesele de extracţie pentru separări în scop preparativ sau analitic, compuşii de hafniu, care se comportă similar cu cei de zirconiu, se pot consulta din lucrările de ansamblu, de pildă [2095].

Dintre chelaţii cu hafniu probabil octacoordinat se pot cita : cationul sulfato-hexaacvo-hafniu $[Hf(SO_4)(H_2O)_6]^{2\oplus}$ [2576], nitratul de hafniu tetrahidratat $Hf(NO_3)_4 \cdot 4H_2O$ [953], trifluoracetatul de hafniu $Hf(OOCCF_3)_4$ [2614], propionatul de „hafnil" monohidratat, tetramer (probabil antiprismatic) $[Hf(OH)_2(OOCCH_2CH_3)_2]_4$ [2409], butiratul de hafniu $Hf[OOCC_3H_7]_4$ [2410], *o*-nitrobenzoatul de hafniu $Hf[OOCC_6H_4(o\text{-}NO_2)]_4$ [2814], *p*-nitrobenzoatul de hafniu $Hf[OOCC_6H_4(p\text{-}NO_2)]_4$ [2814], dietilditiocarbamatul de hafniu $Hf[SSCN(C_2H_5)_2]_4$ [388], tropolonatul de hafniu $Hf[T]_4$ [2114], cupferonatul de hafniu Hf[cupferon]$_4$ [1531], 8-hidroxichinolinatul de hafniu Hf[oxin]$_4$ [1008], β-dicetonaţi de hafniu : Hf[RR′pdn]$_4$, unde R, R′ = CH_3, C_6H_5, CF_3 etc. [9, 1325, 1718, 2345].

S-a studiat substituţia unor β-dicetone cu altele, cu care ocazie s-a constatat că nu se pot obţine stereoizomeri [8, 2346]. Astfel s-au studiat complecşii $[acac]_nHf[tfacac]_{4-n}$: n = 1, 2, 3 şi 4 [7, 8, 2346].

Hexafluoro-acetil-acetonatul de hafniu, Hf[hfacac]$_4$ [581], s-a dovedit a fi o excelentă materie primă pentru obţinerea de oxizi refractari de calitate superioară (eventual în amestec cu zirconiu).

Scanned with OKEN Scanner

În soluție s-a evidențiat anionul tetracarbonato-hafnic : $Hf(CO_3)_4^{4\ominus}$ [930].

Tetranitrato-hafniul formează cu pentaoxidul de diazot un aduct $Hf(NO_3)_4N_2O_4$ [961] care ar putea fi sarea de nitroniu a pentanitrato-hafniatului $Hf(NO_3)_5NO_2$ în care hafniului i-ar reveni N.C. = 10.

Chimia coordinativă a hafniului este foarte deaproape înrudită cu aceea a zirconiului, totuși există cîteva mici deosebiri de comportare a compușilor stoechiometric analogi care permit a deosebi cele două elemente și a le separa din amestec. Preocupările actuale în chimia acestor elemente sînt tocmai în legătură cu aceste deosebiri, în scopul elaborării unor metode de separare tot mai eficiente.

4.5. GRUPA V B

4.5.1. VANADIUL

Valențe : 2, 3, 4, 5

23 V

Coordinanțe : **4, 5, 6,** (7), 8

În stare metalică acest element cristalizează numai în *rețeaua cubică cu interior centrat* [3177]. Cîteva aliaje ale lui sînt :

— de tip *CsCl* : VM M = Mn [748, 860, 1687], Fe [860], Ru [858, 2287], Os [858], Ir [862],

— de tip *CsCl-ternar* (Cu_2MnAl) : Ni_2VAl [1076], $V_{10}Re_9Rh$, V_5Re_4Ir [862] și $Co_{13}V_3Si_5$ [1099].

O structură înrudită are și un aliaj de tipul alamei γ, V_5Al_8 [860]. Se cunosc și aliaje de alte tipuri, cum sînt :

— de tip Cr_3Si : V_3M M = Au [1949], Al [2939], Sb [1949], (Ge,Al) [2939],

— de tip $CuAl_2$: VSb_2 [833, 2287],

— de tip AlB_2 : VB_2 [1732, 3197],

ca și unele soluții solide de tip Cr_3Si [1094].

Fierul δ cu un conținut de 2—5% vanadiu, este de asemenea cu structură octacoordinată ce se păstrează și în stare lichidă [965].

Dintre compușii *vanadiului(III)*, ortoniobatul(V) conține acest element octacoordinat *dodecaedric* : $VNbO_4$ [1636].

Asemănător cu titanul(IV), *vanadiul(IV)* poate să se coordineze cu 8 liganzi dacă se pleacă de la tetraclorură sau tetrabromură anhidră. Liganzii cu azot sau cu fosfor nu formează complecși octacoordinați [615] însă cei cu arsen au putut servi la separarea unor aducți de formă *dodecaedrică*. Astfel tetraclorura de vanadiu formează un aduct cu 2 moli de *o*-fenilen-bis-(dimetil-arsina), care se coordinează chelatic prin muchiile *a* ale dodecaedrului $Cl_4V(diars)_2$ [617, 622, 624, 626].

Aducți similari formează bis-tioeterii etilen-ditioglicolului $X_4V[RSCH_2CH_2SR]_2$: X = halogen, R = CH_3, C_2H_5, C_6H_5 [618].

Scanned with OKEN Scanner

Se cunoaşte un complex mixt, al tetrahalogenurii cu dimetil-eterul etilenglicolului şi cu dimetil-malein-dinitril :

$X_4V[CH_3OCH_2CH_2OCH_3][NC(H_3C)CC(CH_3)CN]$, în care X = halogen [618].

Nu este exclus ca acest compus să fie în realitate un polimer.

Tetrakis-chelaţi dodecaedrici cu inele tetraatomice se realizează în ditio-carboxiilaţi

$V(SSCR_4)_4$, în care $R=CH_3$ [922, 1030], C_6H_5 [364, 1030, 2349],

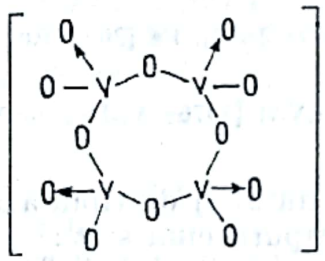
$CH_2C_6H_5$ [1035, 2349], p-$C_6H_4OCH_3$ [2349] şi $N(C_2H_5)_2$ [660].

S-a putut dovedi existenţa unui tetraformiato-vanadiu(IV) cristalizat cu un mol de acid formic (care se pierde la 180°C). Dacă formiatul este bidentat, s-ar realiza coordinanţa 8 la V : $V(OOCH)_4HOOCH$ [2711].

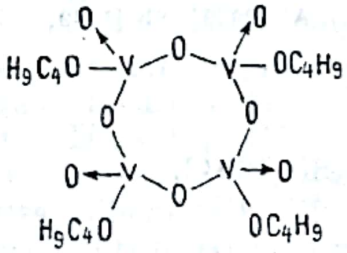
Tropolona formează şi ea un tetrakis-chelat, $V[T]_4$ [2114]. Complecşi organo-metalici ai vanadiului care includ inelul ciclopentadienilic, prin legături π, pot fi consideraţi cu vanadiu octacoordinat : $X_2V[\pi\text{-}C_5H_5]_2$, în care X = halogen, hidrogen, σ-alhcil, σ-aril sau |C≡O| [977, 3226].

Vanadiul(V) formează tetradiperoxoanionul $V[O-O]_4^{3\ominus}$ [1520], în care se închid *ciclurile după muchiile m ale dodecaedrului* întrucît sarea K_3VO_8 [361, 2897] s-a dovedit a fi izomorfă cu K_3CrO_8.

Vanadiul(V) tetracoordinat formează în tetravanadaţi inele octaatomice atît în săruri cît şi în esteri :

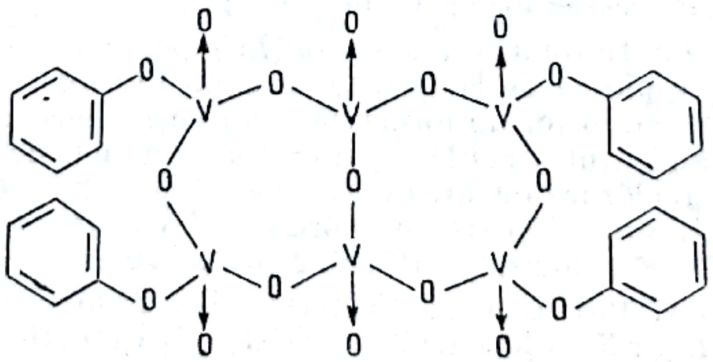


M_4^I [1466, 1467, 1468 1469, 1470, 2655]



[1466, 1467, 1468, 1469, 1470]

Se cunosc şi esteri cu cicluri octaatomice condensate, ca de pildă



[533]

Coordinanța vanadiului, ca și a precedenților săi din seria 3*d*, Sc și Ti, este în cei mai mulți dintre compuși 4, 5 sau 6. Octacoordinanța este doar atinsă în puține din combinații, care la rîndul lor se obțin în condiții deosebite și cu liganzi anumiți.

4.5.2. NIOBIUL

Valențe : (2, 3), 4, 5

41 Nb

Coordinanțe : 4, 5, **6**, 7, 8

Niobiul metalic cunoaște o singură structură cristalină, cea *cubică cu interior centrat* [3177]. În aliajele sale, în schimb, niobiul este rareori octacoordinat. Structură de CsCl are de pildă aliajul 1 : 1 sau 60 : 40 cu ruteniu NbRu [860] și $Nb_{60}Ru_{40}$ [862].

Aliaje de tip *CsCl* ternar (Cu_2MnAl) se cunosc și cu niobiu : M_2NbM', în care M = Co, Ni, M′ = Al, Ga [1912], Sn [1480], $Ti_5Rh_3Nb_2$ [862].

Alte tipuri de aliaje mai sînt :

— tip CaF_2 (MgMgAl) : NbCoSn și NbRhSn [1480],

— tip Cr_3Si : Nb_3M, unde M = Os, Ge [1949], Sn [2360],

— tip AlB_2 : NbB_2 [3177],

ca și unele soluții solide de tip Cr_3Si [1094].

O structură de CsCl revine probabil unor calcogenuri sau arseniuri, stibiuri, de compoziție 1 : 1 : NbE, în care E = S, Se, Te, As, Sb [1261].

Coordinare cubică s-a găsit pentru niobiu într-o subseleniură : Nb_2Se [675].

Se cunoaște o tetratelurură de niobiu $NbTe_4$ [2724] cu rețea *antiprismatică*.

O clasă interesantă de halogenuri (subhalogenuri) formează Nb ca și Ta [668]. În acestea se calculează grade de oxidare, fracționare între +2 și +3, cum sînt :

Nb_6X_{15} : X = F [225], Cl [1851, 2854];

Nb_6X_{14} : X = Cl [444, 835, 1082, 1515, 1851, 2495, 3056], Br [444, 835, 3056];

Nb_6Cl_{16} [1851];

Nb_6I_{11} [2791].

Determinările de structură arată că în toți acești compuși există 6 atomi de Nb, dispuși în vîrfurile unui octaedru, realizînd o *cușcă*. Atomii de F, Cl și Br se situează pe muchiile cubului circumscris octaedrului în

număr de 12, deci în vîrfurile unui cubooctaedru, iar atomii de iod se dispun în vîrfurile acestui cub, după cum se vede din figura 219.

Se observă că fiecare niobiu este anturat cu 8 vecini, 4 alți atomi de Nb și 4 atomi de halogen. Cei de clor sînt situați astfel încît cu atomul metalic dintre ei, se înscriu într-un pătrat, iar cu ceilalți atomi de niobiu (4) formează un anturaj cubic, fiecărui vîrf de octaedru. Atomii de iod,

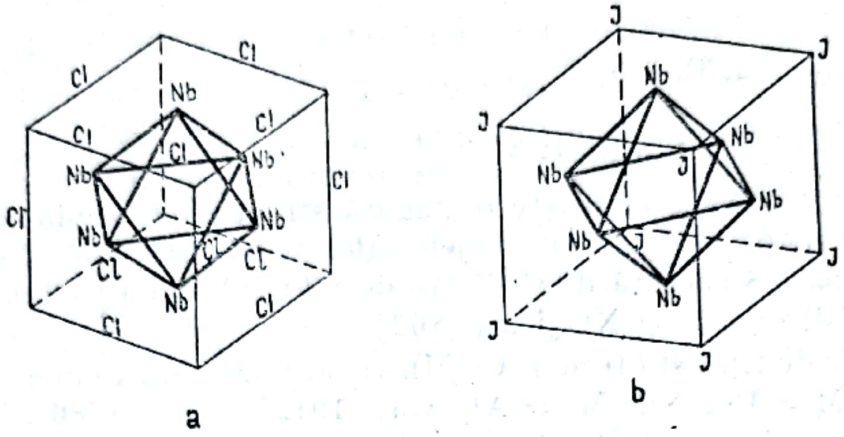


Fig. 219. — Cuștile Nb_6Cl_{12} (*a*) și Nb_6I_8 (*b*). Clorul se poate considera legat tricentric în cușcă pe muchiile octaedrilor, iar iodul tetracentric (pe fețele octaedrului).

cu cei 4 de niobiu se dispun după o antiprismă deformată pentru fiecare Nb din vîrful octaedrului (antiprisma este deformată întrucît pătratul feței cubice este mai mare decît pătratul planului mediu al octaedrului).

În acest fel rezultă cîte un grup cationic

$$[Nb_6X_{12}]^{n\oplus} \text{ și } [Nb_6I_8]^{3\oplus}$$

de care se coordinează halogenii anionici în număr de n = 2, 3 sau 4 în cazul clorului sau 3 în cazul iodului. Coordinarea se face pe fețele pătratice ale cubului realizîndu-se deci N.C. = 8 + 1. Prin coordinarea a 3 atomi de halogen se realizează o înlănțuire tridimensională a cationilor complecși prin faptul că un halogen ionic poate avea N.C. = 2, liniar, față de 2 Nb. Cu 2 sau 4 anioni de halogen înlănțuirea se face parțial.

Faptul că astfel de combinații sînt ușor solubile în apă denotă că halogenii ionici dintre poliedri se pot înlocui cu ușurință cu molecule de apă, dar cușca „stafilo-nucleară", cationică, este în condiții date, rezistentă la descompunerea hidrolitică.

Se poate pune întrebarea care să fie structura electronică a unor astfel de compuși, aparent nestoechiometrici. Făcînd un calcul al distribuției electronice posibile să admitem că în cușca realizată de metal orbitalii de energie potrivită ar fi cei 5 orbitali 4*d* și orbitalul 5*s* de la cei 6 atomi de niobiu și că atomii de halogen se implică numai cu un electron și cu un singur orbital atomic. În $Nb_6Cl_{12}^{3\oplus}$ de pildă, se pot admite 12 orbitali moleculari tricentrici (Nb—Cl—Nb), pe cînd în $Nb_6I_8^{3\oplus}$ se pot considera 8 orbitali moleculari tetracentrici $Nb-I\begin{matrix}Nb\\Nb\end{matrix}$. Pe baza acestor

premise se pot considera următoarele distribuţii :

	$Nb_6Cl_{12}^{3\oplus}$	$Nb_6I_8^{3\oplus}$
orbitali $5d + 6s$ de la Nb	6.6 = 36	6.6 = 36
orbitalii halogenului	12.1 = 12	8.1 = 8
Total	48 O.M. tricentrici	44 O.M. tetracentrici
electroni $5d + 6s$ de la Nb	6.5 = 30	6.5 = 30
electronii halogenului	12.1 = 12	8.1 = 8
Total	42	38
electroni lipsă din complex (sarcina cationului complex)	3	3
Total electroni	39 = 19,5 perechi	35 = 17,5 perechi

Admiţînd existenţa celor 3.12 O.M.T. respectiv 4.8 O.M.T et. putem reprezenta schema de formare a O.M. [828] :

48 O.A. — 12 O.M.A.T. / 12 O.M.N.T. / 12 O.M.M. — 7,5 per. / 12 O.M.L.T. — 12 per. } 19,5 per.

44 O.A. — 8 O.M.A.Tet. / 8 O.M.A. Tet. / 8 O.M.L. Tet. } 16 O.M.N. Tet. / 12 O.M.M. — 9,5 per. / 8 O.M.L. Tet. — 8 per. } 17,5 per.

Din această schemă rezultă că 12 respectiv 8 perechi se blochează în legături cu halogenii şi că 7,5, respectiv 9,5 perechi rămîn să formeze un nor comun între cei 6 atomi ai grupului metalic octaedric, nor similar cu cel realizat în metal, pe cîte 12 orbitali moleculari metalici O.M.M. Orbitali ide nelegătură tricentrici şi cei de nelegătură tetracentrici, apropiaţi în energie de cei metalici se pot contopi între ei în benzi aşa cum se întîmplă în metal.

În acest calcul arbitrar dacă se consideră un alt număr de orbitali atomici de la atomii metalici şi ai liganzilor, rezultă un număr diferit de orbitali moleculari de nelegătură care oricum sînt numai parţial ocupaţi şi acest lucru determină o delocalizare în interiorul octaedrului între atomii metalului. Numărul de electroni poate diferi de asemenea, din care cauză pot exista speciile cationice :

$Nb_6Cl_{12}^{2\oplus}$, $Nb_6Cl_{12}^{3\oplus}$ sau $Nb_6Cl_{12}^{4\oplus}$ [1399]

cu 19, 19,5 sau 20 perechi de electroni implicaţi în sistem.

Formularea simplă a compuşilor corespunzători acestor cationi, ţinînd seama că anionii se implică în punţi de legături, se poate face astfel :

$[Nb_6Cl_{12}]Cl_{4/2}$; $[Nb_6Cl_{12}]Cl_{6/2}$; $[Nb_6Cl_{12}]Cl_{4/2}Cl_2$

Se cunosc şi analogi cu bromul ca ligand [1399]. Sinteze de variate substanţe au fost posibile ca urmare a tendinţei cuştii halogeno-metalice

de a coordina diverşi liganzi. Asemenea substanţe derivă de la ionii de tipul : $Nb_6Cl_{12}^{2\oplus}$ [2495] sau de tipul $Nb_6Cl_{18}^{4\ominus}$ [1399] şi sînt de exemplu :

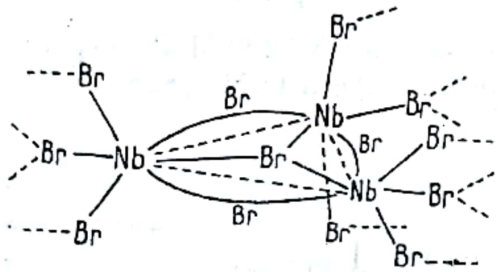
$Ba_2Nb_6Cl_{18}$ [438]

$M_4^I[Nb_6Cl_{18}]$: M^I = Na, K, Cs [438], $N(CH_3)_4$ [1630], [pyH] [2852, 2856]

$K_4Nb_6Br_{18}$: [437, 2257]

$Nb_6Cl_{14}[ONC_5H_4(4\text{-})X]_4$: X = H, NO_2, Cl, CH_3 $N(CH_3)_2$, $C_6H_5CH_2$ [962]

Un alt compus din această clasă este β-Nb_3Br_8 [2790], care are o reţea formată din inele triatomice de Nb, în interiorul inelului este un atom de Br, tricoordinat cu Nb, alţi 3 atomi de Br se leagă prin punţi bidentate în planul triunghiului metalic, iar alţii 3 în acelaşi plan se leagă de Nb monodentat, comun la alte două triunghiuri, perpendiculare pe acest plan, fiecare niobiu mai avînd 2 vecini brom. Se realizează astfel octacoordinanţa niobiului cu 6 atomi de brom şi 2 atomi de niobiu :



Rezultă astfel formula de coordinaţie [2323] :

$Nb_3^{[6(+2)]}Br_6^{[2]}Br_2^{[3]}$

Octacoordinanţa niobiului(IV). Niobiul(IV) poate fi inclus în reţeaua zirconului [2929] în care ocupă goluri *dodecaedrice*. Niobiul(V) necesită înglobarea în reţea a unui număr egal de atomi trivalenţi, ca de pildă itriu sau un lantanid.

Tetrahalogenura de niobiu adiţionează 2 moli de *o*-fenilen-bis-(dimetil-arsină) şi se chelatizează după muchiile *a* ale dodecaedrului formînd $X_4Nb[diars]_2$: X = Cl, Br [622, 626], X = Cl, Br, I [623, 774].

La fel reacţionează şi *o*-fenilen-bis-dietil-arsina obţinîndu-se $X_4Nb[dietars]_2$: X = Cl, Br [774].

Dietil-ditiocarbamatul formează un tetrakis-chelat (probabil dodecaedric, după muchiile *m*, ale acestuia) : $Nb[SSCN(C_2H_5)_2]_4$ [388, 2458].

S-a preparat tetrakis-(dietil-ditiofosfinato)-niobiul(IV), *dodecaedric* : $Nb[SSP(C_2H_5)_2]_4$ [1962].

Tropolona şi 8-hidroxichinolina formează chelaţi similari cu Nb(IV) : $Nb[T]_4$ şi $Nb[oxin]_4$ [772, 773].

Acetil-acetonatul este antiprismatic : $Nb[acac]_4$ [772, 773], în timp ce chelaţii cu benzoil-trifluor-acetonă : $Nb[btfac]_4$, tenoil-trifluor-acetonă : $Nb[Ttfac]_4$ şi dibenzoil-metan : $Nb[dbm]_4$ sînt dodecaedrici [772].

Octacoordinanţa niobiului(V). Reţeaua de tip CaF_2 o au mai mulţi compuşi mai complicaţi de niobiu, de pildă : Bi_2NbO_5F [380] şi Dy_3NbO_7 [666].

Scanned with OKEN Scanner

Lantanidele mai uşoare formează compuşi de compoziţie analoagă, dar reţeaua de CaF_2 o au numai aproape de punctul lor de topire: Ln_3NbO_7, în care Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb [666].

Reţeaua cubică de tip U_3O_8 o are fluoro-oxidul Nb_3O_7F [3225].

În reţele de tip *piroclor* niobiul este conţinut *octaedric*. S-a obţinut însă un piroclor de compoziţie $Ca_3Ti_3Nb_2O_{14}$ [1508] în care poziţiile de octacoordinare se ocupă de calciu şi parţial de niobiu ori de titan sau de ambii, între limitele (în paranteză fiind atomii hexacoordinaţi) următoare: $Ca_3Nb[NbTi_3]O_{14}$ — $Ca_3Ti[Ti_2Nb_2]O_{14}$.

Se cunosc compuşi de Nb(V) nestoechiometrici, *cubici* de tip piroclor, într-o reţea comună cu trioxidul de wolfram(VI) de tipul:

$K_x(W_{1-x}Nb_x)O_3$ [2461]

Pentru x = 0,5 s-a stabilit reţeaua de tip piroclor în care Nb şi W sînt de fapt hexacoordinaţi, revenind octacoordinanţa numai potasiului. Hexacoordinanţa Nb în asemenea reţele este foarte frecventă.

Tetrakis-chelaţi formează niobiul(V) cu anionul peroxidic

$\{Nb[O-O]_4\}^{3\ominus}$ [1185, 1207, 2779].

Sărurile obţinute cu acest anion sînt:

$M^I_3[Nb(O_2)_4]$: M^I = Na [3001], K [361, 2742, 3001, 3232], NH_4 [1207, 2719, 2720, 2742], Rb, Cs, $H_2NC(NH_2)_2$ [2742]

$K[Mg(H_2O)_6][Nb(O_2)_4]\cdot H_2O$ [1940]

$Cs_2NH_4[Nb(O_2)_4]$ [2742]

În aceşti tetrakis-chelaţi metalul este coordinat *dodecaedric* [2897], prin muchiile *m* ale acestuia.

S-au obţinut şi săruri mixte, peroxo-oxalaţi sau peroxoaducţi cu dipiridilul sau cu 1,10-fenantrolina:

$M_3[C_2O_4)_2Nb(O_2)_2]\cdot H_2O$: M = K [800], NH_4 [1938, 1941]

în complexul cu amoniu, dodecaedric, de simetrie C_2, cei doi $O_2^{2\ominus}$ sînt în poziţie *cis* [1938]);

$K[LNb(O_2)_3]\cdot nX$: L = [dipy], nX = 0 [800]; L = [ophen], nX = 0 [800], nX = $3H_2O$ [1939, 1942], nX = $3H_2O\cdot H_2O_2$ [1942]

(complexul cu *o*-fenantrolină are simetrie C_s-dodecaedrică).

Complecşi similari s-au obţinut şi cu fluorură, sau cu oxină şi apă:

$M^I_3[F_4Nb(O_2)_2]\cdot nH_2O$: M^I = Na, K, n = 1 [3100]; $M^I = NH_4$, n = 0 [3100]

$K[(O_2)_2Nb(oxin)_2]\cdot 2H_2O$ [801]

S-a putut obţine şi un produs de hidroliză:

[dipy]Nb(OH)$(OH_2)(O_2)_2$ [800].

Patru inele tetraatomice chelatizează dietil-ditiocarbamatul în cationul niobiului(V): $Nb[SSCN(C_2H_5)_2]_4X$: X = Cl, Br [1300] şi este probabil că în soluţie de perclorat liganzi similari să reacţioneze la fel: $Nb[SSCN(CH_2)_5]_4ClO_4$ şi $Nb[SSCN(CH_2)_6]_4ClO_4$ [3052].

Scanned with OKEN Scanner

Inele chelatice pentaatomice formează oxalatul. Numărul de astfel de anioni coordinați nu depășește 3 [2766]. Tropolona, în schimb, poate forma *tetrakis-chelați cationici*, în care metalul este octacoordinat : $Nb[T]_4^{\oplus}$ [2107, 2113, 2114].

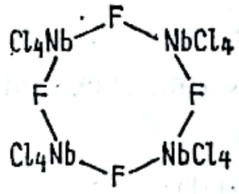
S-au putut obține și caracteriza clorura și hexafluoro-fosfatul de tetrakis-tropolonato-niobiu(V) : $Nb[T]_4Cl$ [2113, 2114], $Nb[T]_4PF_6$ [2114].

Chelați cu acetil-acetonă se cunosc fără a se atinge coordinanța 8. Pentru aceasta se pretează numai un complex mixt cu butanolul : $(C_4H_9O)_2\ Nb(acac)_3$ [1526].

Octacoordinanța niobiului(V) este conferită de liganzi cu electronegativitate mare [799].

Se cunosc complecși de niobiu în care acesta este aparent octacoordinat, pe baza formulei stoechiometrice, în realitate fiind coordinat octaedric, ca de pildă în K_3HNbOF_7 [1337], sare a cărei structură este alcătuită din ionii $3K^{\oplus}$, $HF_2^{\ominus}$ și $NbOF_5^{2\ominus}$, structură similară cu un fluoro-complex analog al titanului (v. p. 480).

Fluoro-tetraclorura de niobiu tetrameră conține niobiul coordinat octaedric și atomii de fluor de punte închid un inel octaatomic :



[2402]

Octacoordinanța niobiului este mult mai puțin caracteristică decît aceea a elementului precedent, zirconiul. Acest fapt rezultă și din numărul relativ mic de compuși obținuți cît și din tipurile limitate la care se referă.

4.5.3. TANTALUL

Valențe : (2, 3), 4, 5

73 Ta

Coordinanțe : 4, 5, **6**, 7, 8

Singura structură a metalului este cea *cubică cu interior centrat* [3177].

Aliajele tantalului, în general, nu cunosc rețeaua de CsCl. Numai un singur aliaj a fost semnalat a fi cu rețea de CsCl, acela cu tehnețiul TaTc [860], iar cu ruteniul rețeaua se constituie la un raport atomic diferit, $Ta_{60}Ru_{40}$ [862].

Tantalul se implică în cîteva aliaje ternare de tip *CsCl* (Cu_2MnAl) : M_2TaM', în care M = Co, Ni ; M' = Al, Ga [1912].

Rețeaua de tip $CuAl_2$ o au aliajele : Ta_2E : E = Co [2703], Si [1582, 2287], B [1581], iar de tip AlB_2 este TaB_2 [1581, 3197]. Unele soluții solide sînt de tip Cr_3Si [1094]. Unii compuși interstițiali par a fi de tipul *CsCl* ca de pildă : TaE : E = S, Se, Te, As, Sb [1261], H(?) [1888].

Determinările de structură mai precise au arătat că în TaSe există structură de $PuBr_3$ [322] care trebuie să corespundă aparent formulei de coordinație $Ta^{[8]}Se^{[8]}$.

Scanned with OKEN Scanner

Se cunoaște o tetratelurură, care are structură *antiprismatică*, $TaTe_4$ [321, 2724].

Ca și niobiul, tantalul formează halogenuri la grade de oxidare aparente între +2 și +3 [668, 1399, 2495]. Structura acestora este cu totul similară cu aceea a compușilor de niobiu asigurînd o asamblare „stafilonucleară", octaedrică pentru atomii de Ta și cubooctaedrică pentru atomii de halogen, care astfel se plasează pe muchiile cubului circumscris octaedrului (v. p. 498—499).

Asemenea compuși sînt :

$[Ta_6X_{12}]X_{4/2}$: X = Cl [44, 835, 1082, 1515, 2495, 3056], Br [2855], I [225]

$[Ta_6X_{12}]X_{6/2}$: X = Br [2855], I [225]

$[Ta_6Br_{12}]Br_{4/2}Br_2$ [2855] și $[Ta_6I_{12}](I_3)_{6/2}$ [225]

S-au obținut și combinații mai complicate cu asemenea cuști cationice, cum sînt :

$[(Nb,Ta)_6Cl_{12}]Cl_{4/2}$ [1515]

$[Ta_6Cl_{12}]Cl_{4/2} \cdot 8H_2O$ și $[Ta_6Br_{12}]Br_{4/2} \cdot 8H_2O$ [2852]

$(H_3O)_2[Ta_6Cl_{12}]Cl_6 \cdot 4H_2O$ [1463]

$M_4[Ta_6Cl_{12}]Cl_6$: M = Na, K, Cs [437]

$[pyH]_2[Ta_6X_{12}]Cl_6$: X = Cl (I), Br [2852, 2853]

$[pyH]_2[Ta_6Cl_{12}]Br_6$ (II) [2852]

$[pyH]_2[Ta_2Cl_6Br_6]Br_6$ [2853]

Este interesant de semnalat că dintre compușii de mai sus (I) este identic cu $pyH_3Ta_3Cl_9$ și (II) este identic cu $pyH_3Ta_3Cl_6Br_3$, substanțe descrise astfel de K. Lindner și H. Feit în anul 1924 [2852].

Dintre *compușii tantalului(V)*, sînt cîțiva care conțin metalul octacoordinat. Oxo-nitrura de tantal este probabil de tip ZrO_2 care la temperatură înaltă este cu structură de CaF_2 : TaON [406]. La temperatura ordinară coordinanța metalului este 7 în acest compus.

Structură *antiprismatică* revine ionului monomer de octafluorotantalat :

$[TaF_8]^{3\ominus}$ [1279, 1329, 1330, 1338].

Prepararea sărurilor fluoro-tantalaților duce la 8 anioni de $F^\ominus$ coordinați la tantal [188] numai în sarea de sodiu : Na_3TaF_8 [880, 1338], deoarece cu potasiu se obține numai anionul $TaF_7^{2\ominus}$ [1338].

Instabilitatea anionului $TaF_8^{3\ominus}$ rezultă și din date privitoare la soluțiile fluoro-tantalaților în care concentrația acestei specii este mult mai mică decît aceea a ionilor $TaF_7^{2\ominus}$ și $TaF_6^{\ominus}$, așa cum rezultă din datele spectrale Raman [1554]. S-a semnalat obținerea octafluoro-tantalatului de hidraziniu [1020, 1021].

Coordinanță *dodecaedrică* are tantalul înglobat nestoechiometric în rețeaua *zirconului* $ZrSiO_4$ (asociat cu un număr egal de atomi trivalenți — de pildă Y). $TaBO_4$ pare să aibă aceeași structură [231].

Tetraclorura de tantal coordinează dodecaedric la vîrfurile *A* ale poliedrului 2 moli de *o*-fenilen-bis-(dimetil-arsină), dar produsul nu este pur (deosebire față de Nb !) : $Cl_4Ta[diars]_2$ [774].

Tetrakis-chelați cu inele triatomice se realizează în anionul tetraperoxo-tantalat obținut de multă vreme $[Ta(O_2)_4]^{3\ominus}$ [2779].

Se cunosc săruri de potasiu și de amoniu ale acestui acid :

$K_3Ta(O_2)_4$ [361, 3232] și $(NH_4)_3Ta(O_2)_4$ [1208, 2719, 2720].

Simetria de coordinare a tantalului este cea *dodecaedrică* [2897], în care inelele peroxidice se închid prin includerea *muchiilor m* ale acestuia.

Octacoordinanța tantalului este îndeaproape înrudită cu aceea a niobiului [799, 1941, 1942] astfel că s-au putut prepara complecși micști analogi, uneori, izomorfi. De pildă :

$M^I_3[F_4Ta(O_2)_2] \cdot nH_2O$: $M^I = Na$, K, $n = 1$; $M^I = MH_4$, $n = 0$ [3100]

$K[(O_2)_2Ta(oxin)_2] \cdot 2H_2O$ [801].

Dacă anionul oxalat singur nu poate forma tetrakis-chelați ai tantalului — numărul maxim de anioni coordinați nu depășește 3 [2766] — împreună cu peroxidul $O_2^{2\ominus}$ se poate obține un compus cu Ta octacoordinat :

$K_3[(C_2O_4)_2Ta(O_2)_2] \cdot H_2O$ [798, 800].

În locul oxalatului se poate coordina cîte un mol de ligand neutru bidentat, ca 1,10-fenantrolina sau α,α'-dipiridilul, cu care s-a putut obține și un compus acvo-hidroxilat (acesta în stare impură) :

$K[LTa(O_2)_3]$: L = [ophen], [dipy] [800] și [dipy]$Ta(OH)(OH_2)(O_2)_2$ [800].

Patru inele tetraatomice se formează probabil la chelatizarea tantalului cu dietil-ditiocarbamat, în compușii $Ta[SSCN(C_2H_5)_2]_4 \cdot X$, în care, X = Cl, Br [1300].

Patru inele pentaatomice formează tropolona, care astfel realizează un tetrakis-chelat cationic în compușii

$Ta[T]_4X$: X = Cl [2113, 2114], I, PF_6, 1/2 $B_{10}H_{10}$ [2114].

γ-Izopropil-tropolona reacționează la fel :

$Ta[\gamma\text{-}iT]_4X$: X = Cl, PF_6, 1/2 $B_{10}H_{10}$ [2114].

Asemenea complecși dă și cu 8-hidroxichinolina, care sînt instabili și adesea nu se pot prepara din cauza absorbției oxigenului [773].

Acetil-acetona formează un tris-chelat mixt cu 2 anioni etoxid, care completează octacoordinanța tantalului : $[C_2H_5O]_2Ta[acac]_3$ [1526].

Se cunosc triclorodiamiduri, cu metil-amina și cu etil-amina cu cîte 3 moli amină reținută în aducți, care probabil completează coordinanța tantalului la 8 :

$Cl_3Ta[NHR]_2[NH_2R]_3$: R = CH_3, C_2H_5 [547].

Scanned with OKEN Scanner

Tetrakis-dimetil-amida tantalului și produsul de condensare al acesteia cu acetonitril este posibil să formeze o rețea în care dacă grupele amidice sînt de punte, se asigură octacoordinanța tantalului :

$\{Ta[\mu\text{-}N(CH_3)_2]_4\}_n$ și $\{Ta[\mu\text{-}NC(CH_3)N(CH_3)_2]_4\}_n$ [386].

Ca și la niobiu, la tantal octacoordinanța nu este cea mai generală, adesea coordinanța octaedrică este întîlnită în rețelele compușilor săi. De asemenea coordinanțele impare sînt mai frecvente, 5 și mai ales 7.

4.6. GRUPA VI B

4.6.1. CROMUL

Valențe : (0, 2), **3**, (4), 5, **6**

24 Cr

Coordinanțe : **4**, 5, **6**, (7), 8

Singura formă cristalină ce revine cromului este cea cubică, avînd rețeaua *cubică cu interior centrat* [3177]. S-a crezut un timp că există încă o formă de crom, cea hexagonală compactă, care se depune la electroliză. Ea este în realitate CrH [2826], avînd rețeaua de tip wurtzitic, în care metalul are atomii într-o rețea hexagonal compactă. O a doua hidrură a cromului, CrH_2 [2826], este de tip CaF_2, în care atomii de crom sînt într-un aranjament cubic compact și cromul are N.C. = 8 față de hidrogen.

Dintre aliajele de crom, numai fierul δ, cu un conținut de 2—5 atomi % Cr, are structură cubică cu interior centrat în stare solidă. Topit, un astfel de aliaj are atomii coordinați în medie tot cu 8 vecini [965].

Unele aliaje de crom sînt cu tipuri de rețele ce implică coordinanța 8, ca de pildă :

— tip *CsCl* ternar (Cu_2MnAl) : Ti_5Rh_4Cr [862],

— tip $MoSi_2$: $AlCr_2$ [2104, 2287],

— tip $CuAl_2$: BCr_2 [1581, 2287],

— tip AlB_2 : CrB_2 [1581, 2287] și $CrSi_{1,33}Cu_{0,67}$ ($Cr_3Si_4Cu_2$) [2485].

O rețea mai complexă formează unele carburi și borocarburi (tip $D8_4$, v. p. 159) :

$Cr_{23}C_6$ [377, 2287, 3212, 3213]

$Cr_{21}W_2C_6$ [3212]

$(Cr,Fe)_{23}C_6$ [1010, 1212]

$(Cr,Fe)_{23}(C,B)_6$ [377]

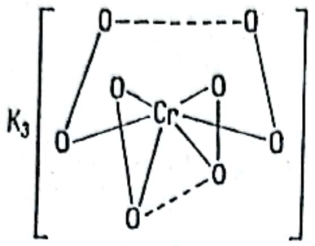
$(Cr_{0,24}Fe_{0,76})_{23}(C_{0,5}B_{0,5})_6$ [377].

Un aliaj cu siliciul este de referință, a cărui rețea se înrudește cu aceea a granaților : Cr_3Si [1094] (v. p. 215).

Scanned with OKEN Scanner

În rețeaua granaților cromul se include *numai* în golurile octaedrice (v. un exemplu în [146] și granații p. 227 și u.).

Compușii cromului se caracterizează prin coordinanța predominantă 6, octaedrică la gradul de oxidare 3 și coordinanța 4 la gradul de oxidare 6. Cromul *octacoordinat* este întîlnit cu certitudine, pînă în prezent, în compușii peroxidici la *gradul de oxidare 5*. Tetraperoxo-cromatul(V) de tripotasiu a fost cercetat prin raze X, dovedindu-se că simetria în jurul cromului este cea dodecaedrică :

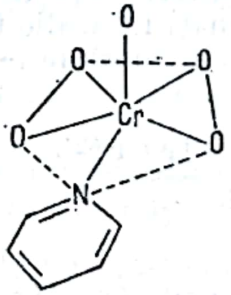


[2895, 2897, 2913, 2944, 3232]

Inelele peroxidice se închid după muchiile *m*, ale dodecaedrului.

Acest compus s-a studiat prin cele mai diferite investigații experimentale. Astfel, lucrări asupra preparării lui se cunosc atît de la începutul acestui secol [361, 2486] cît și foarte recent [2502]. S-au urmărit momentul magnetic [1605, 2503, 3005], spectrele din infraroșu [1184], rezonanța electronică de spin [1051] și s-a căutat să se găsească explicația legăturilor peroxidice [1186].

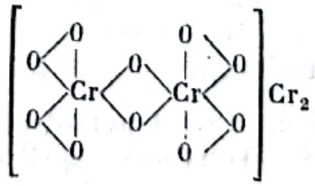
Alți compuși peroxidici par a nu avea aceeași coordinanță. Astfel „acizii percromici" albaștri s-au considerat a fi un oxid diperoxid de crom(V) : $OCr[OO]_2$. Acest compus a fost izolat sub forma unui aduct cu piridina, oxo-diperoxo-piridin-crom(VI), care în loc să fie octaedric s-a dovedit a fi în formă de piramidă pentagonală deformată :



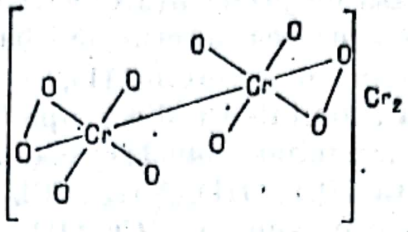
[2914]

Într-o lucrare [2434], pe baza datelor obținute cu schimbători de ioni, se aduc argumente pentru compoziția „acizilor percromici' de a fi un amestec de tetraperoxocromat(V) de crom(III) și tetraoxo-diperoxo-dicromat(V) de dicrom(III) : $Cr(CrO_8)$ și $Cr_2(Cr_2O_{10})$ [2434].

În acest amestec se pare că există cromul(V) sub două forme de coordinare, una *dodecaedrică* în $CrO_8^{3\ominus}$ și una *octaedrică* cu legături de punte prin O cu Cr(III) :



sau prin legături Cr—Cr de la Cr(V) :



Extractul eteric albastru se consideră a fi : $Cr[CrO_8]$ [2432].

Acest amestec ar corespunde prin urmare la ceea ce se considera a fi CrO_5. Dealtfel în aceeaşi lucrare [2434] se semnalează izolarea cromatului(VI) de crom(III) : $Cr_2(CrO_4)_3$.

Se pare că ar fi octacoordinat şi compusul de crom(IV) obţinut cu dietilen-triamină şi cu apă oxigenată, sub formă de monohidrat :

$[dien]Cr(O_2)_2(OH_2)$ [1383].

Dintre compuşii amminici nu s-a putut dovedi existenţa vreunuia cu cromul octacoordinat. Totuşi, se cunosc unele stoechiometrii care încă nu lămuresc problema coordinanţei cromului, ca de pildă triclorura de tetrakis-etilendiamină-crom(III) dihidratat [1709], compus care ar putea fi ori octacoordinat ori hexacoordinat, după cum etilendiamina se coordinează bidentat sau monodentat : $[Cr(en)_4]Cl_3 \cdot 2H_2O$, sau în variantele :

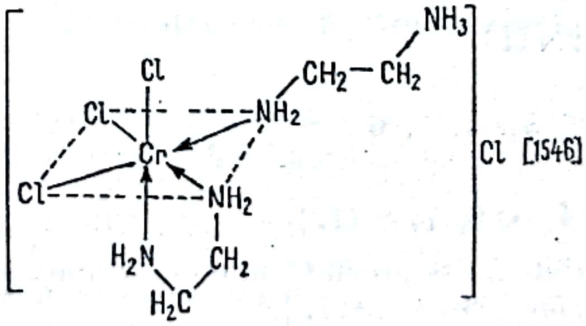
$[Cl_2Cr(H_2NCH_2CH_2NH_2)_4]Cl \cdot 2H_2O$ şi $[(H_2O)_2Cr(H_2NCH_2CH_2NH_2)_4]Cl_3$.

Într-un manuscris din iunie 1916, Alfred Werner a formulat unii compuşi ai cromului(III) în care s-ar putea accepta octacoordinanţă la crom. Incertitudinea l-a făcut însă să nu publice lucrările cu asemenea formulare. Iată de pildă cîţiva dintre aceşti compuşi [3196] :

$H[CrCl_4(en)_2]$; $[CrCl_3(H_2O)(en)_2]$; $H[CrCl_3(ClO_4)(en)_2]$ şi

$H_2[CrCl_3(SO_4)(en)_2]$ [1545]

Interpretarea ulterioară a acestor structuri s-a putut face pe baza datelor IR. Astfel, primul compus din seria de mai sus s-a dovedit a fi de structura următoare :



Cl [1546]

Dintr-un studiu spectrofotometric [1442] asupra unor chelaţi cu Cr(III) formaţi cu acizi amino-policarboxilici cu formula generală

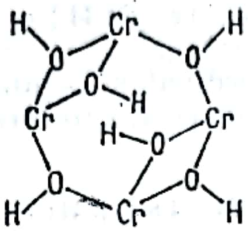
$RN(CH_2COOH)_2$, unde R = CH_3, C_2H_5, CH_2COOH, C_2H_4OH, $CH_2CH(OH)CH_3$, *n*-C_3H_6OH, *n*-C_4H_8OH,

se trage concluzia că schimbarea N.C. de la 6 la 7 sau 8 aduce o creştere a instabilităţii legăturii între Cr şi carboxil care este mai accentuat ionică

la N.C. mai mare, ceea ce este în concordanţă cu scăderea liganţei (p. 90) [2323]. Cromul coordinează de preferinţă COOH (faţă de OH), ceea ce este şi explicabil, dealtfel, prin caracterul mai bazic al acestuia.

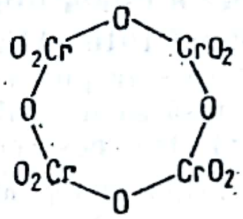
Sînt interesanţi compuşii de crom(III), în care se întîlnesc *inele octaatomice* formate din 4 atomi de Cr şi 4 grupe OH, din di-μ-hidroxi-tetrakis-μ-hidroxi-bis-[tetraammino-crom(III)-bis-diammino-crom(III)] hexaclorură tetrahidratată : $[Cr_4(OH)_6(NH_3)_{12}]Cl_6 \cdot 4H_2O$ [194]; cu etilendiamina se formează un cation similar : $[Cr_4(OH)_6(en)_6]^{6\oplus}$ [991].

În aceste substanţe există inelul :



coordinarea completîndu-se la fiecare crom aproximativ la 8.

În soluţii neapoase probabil că tetramerul $(CrO_3)_4$ are un ciclu format din 8 atomi :



[1981]

Din cele arătate reiese că octacoordinanţa în compuşii chimici pentru crom este o excepţie în chimia acestui element.

4.6.2. MOLIBDENUL

Valenţe : (0, 2, 3), 4, 5, 6

42 Mo

Coordinanţe : **4**, 5, **6**, 7, 8 (12)

Ca metal, molibdenul se prezintă în două forme : hexagonal compactă şi *cubică cu interior centrat* [3177].

Reţeaua de tip *CsCl*-ternar o au cîteva din aliajele molibdenului, de pildă Ti_2MoM : M = Al, Ga [362] şi Ti_5Rh_4Mo [860].

Aliat într-o mică proporţie cu fierul δ (2—5 atomi %), molibdenul este octacoordinat cu *simetrie cubică*; acest N.C. se păstrează şi după topire [965]. În $MoSi_2$ [2287], molibdenul are o simetrie de coordinare *cubică+2* (ca şi W — vezi p. 135) [3273].

Scanned with OKEN Scanner

Rețeaua acestui aliaj a fost luată ca rețea de referință (p. 135). Aliaje ale molibdenului cu alte metale, cu aceeași structură, sînt MoE_2, unde E = U [2104, 2554], Ge [2287].

Compusul Mo_2B [1581, 2287] este de tip $CuAl_2$, iar MoB_2 [1581, 2287] este de tip AlB_2.

Se cunoaște un aliaj al molibdenului de tip $Cr_{23}C_6$ (p. 159) $Fe_{21}Mo_2C_6$ [3212], iar de tip Cr_3Si sînt : Mo_3M, în care M = Al, Ga, In [1949].

Simetria cubică prevăzută pentru compuși [2307] nu s-a confirmat experimental.

4.6.2.1. Octacoordinanța molibdenului(II—III). Calcogenurile de molibden(II) au o structură de tip *CsCl*, probabil deformat, ca și arseniura și stibiura de Mo(III), MoX, în care X = S, Se, Te, As, Sb [1261]. Heptastibiura de trimolibden, Mo_3Sb_7 [1486], poate fi considerată ca un aliaj, în care atomii de Mo sînt octacoordinați *antiprismatic*, puțin distorsionat, în care stibiul trebuie să fie tri- și tetracoordinat cu atomi de Mo : $Mo_3^{[8]}Sb_3^{[4]}Sb_4^{[3]}$. Întrucît se recunosc cristalografic $4Sb_I$ și alți $4Sb_{II}$ este probabil ca deformarea să fie către simetria dodecaedrică.

Se cunosc „diclorura de molibden" și „dibromura de molibden" care de fapt sînt compuși de tip cușcă cu atomii metalici legați octaedric cu cîte un atom de halogen pe normalele fețelor octaedrice. Nucleele acestora se află pe vîrfurile cubului circumscris octaedrului (v. și p.498) care formează un cation tetravalent și în care atomii de Mo sînt octacoordinați *antiprismatic* cu alți 4 Mo și 4 halogeni :

$[MoX_8]X_4$: X = Cl [441, 443, 444, 1371], Br [443, 444].

Asemenea halogenuri metalice sînt tratate într-o lucrare de ansamblu (cu 237 referințe) [668]. Diclorura de molibden hexameră, Mo_6Cl_{12}, se cunoaște în 3 izomeri diferiți [1371].

În lucrările mai vechi aceste halogenuri de Mo(II) au fost formulate ca „Mo_3X_6". Determinările de structură datorite în special lucrărilor lui C. Brosset au arătat constituția reală pentru o serie întreagă de compuși, ca de pildă :

$[(Mo_6Cl_8)Cl_6]\cdot M_2\cdot nH_2O$: M = NH_4, n = 1 [3055], M = H_3O, n = 6 [444]; $[(Mo_6Cl_8)Cl_4(H_2O)_2]\cdot 6H_2O$ [443]; $[(Mo_6Cl_8)(OH)_4(H_2O)_2]\cdot 12H_2O$ [442].

S-au sintetizat și alți complecși de același fel. De pildă, dihidratul dodecabromurii de hexamolibden conține 4Br în poziții ecuatoriale și $2H_2O$ în cele polare în complexul stafilo-nuclear $[Mo_6Br_8]Br_4\cdot 2H_2O$ [1210, 2622] și la fel sînt clorura și iodura : $[Mo_6X_8]X_4\cdot 2H_2O$: X = Cl, I [2622].

În locul a doi moli de apă se pot fixa și doi moli de piridin-N-oxid 4-substituiți, ca de pildă în compușii :

$[(Mo_6Cl_8)Cl_4(O\leftarrow N$ $-R)_2]$: R = H, CH_3, $CH_2C_6H_5$, Cl, NO_2, $N(CH_3)_2$ [962]

Scanned with OKEN Scanner

Structura acestor complecşi se vede din figura 220:

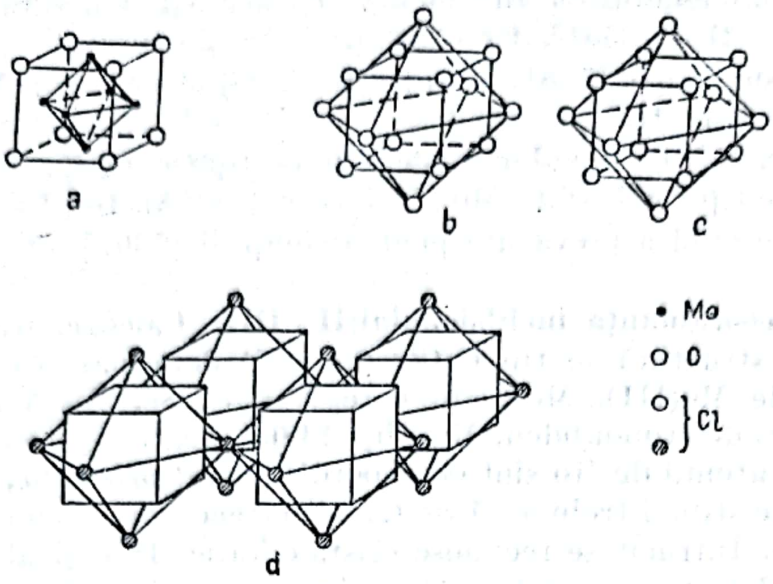
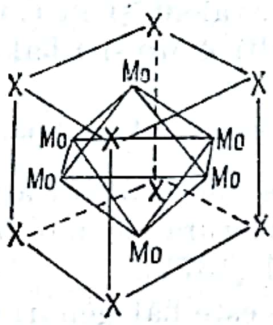


Fig. 220. — Cloro-complecşi ai molibdenului: *a*) $[Mo_6Cl_8]^{4\oplus}$; *b*) $[Mo_6Cl_8(OH)_4(OH_2)_2]$; *c*) $[Mo_6Cl_8]Cl_4(H_2O)_2$; *d*) $MoCl_2$ sau $[Mo_6Cl_8]Cl_4$

După cum se observă, cationul octahalogeno-hexamolibden, $[Mo_6X_8]^{4\oplus}$ (X = Cl, Br, I)



poate coordina cîte un anion sau moleculă neutră pe feţele cubului, realizîndu-se un complex anionic bivalent sau cationic, iar coordinanţa Mo devine *antiprismatică+1*. Astfel de anioni sînt:

$[Mo_6Cl_8X_6]^{2\ominus}$: X = Cl, Br, I, OH [226, 2747, 2748]

$[Mo_6Br_8X_6]^{2\ominus}$: X = Br, OH [226, 2749]

$[Mo_6I_8X_6]^{2\ominus}$: X = Br, OH [226, 2749]

Dacă se coordinează apă, complexul rămîne cationic

$[Mo_6X_8(OH_2)_6]^{4\oplus}$: X = Br, I [2749]

Pe lîngă săruri alcaline, cum sînt cele de rubidiu şi cesiu, s-a putut obţine şi o sare a cationului monovalent de iod

$[(Mo_6Br_8)Br_6]X_2$: X = Rb, Cs, I [2200]

Formulările mai vechi [1117] redau astfel de complecşi, pe jumătate: $Mo_3X_4^{2\oplus}$ care se impun a se reconsidera.

Scanned with OKEN Scanner

Numeroase substanțe s-au putut izola și caracteriza din această clasă. Formulele inițiale și cele probabile sînt următoarele (inclusiv cele cu structură cunoscută):

$(Mo_3Cl_4)Cl_2$; $[(Mo_6Cl_8)Cl_4]$ (rețea plană) [337, 1773]

$(Mo_3Cl_4)Cl_2 \cdot nH_2O$; $[(Mo_6Cl_8)Cl_4(H_2O)_2] \cdot (2n-2)H_2O$: $n = 1$ [2531] 2 și 4 [1773]

$(Mo_3Cl_4)(NO_3)_2 \cdot nL$; $[(Mo_6Cl_8)(NO_3)_4L_2]$: $n = 0$ și $n = 1$, $L = C_2H_5-OH$(?) [1773]

$[(Mo_3Cl_4)(H_2O)_2](NO_3)_2$; $[(Mo_6Cl_8)(H_2O)_4](NO_3)_4$ [1773]

$(Mo_3Cl_4)X_2 \cdot nH_2O$; $[(Mo_6Cl_8)X_4(H_2O)_2] \cdot (2n-2)H_2O$: $X = OH$, $n = 2$ [337], 8 [1773]; $X = Cl$, Br, I, $n = 3$ și 6 [337]

$H[(Mo_3Cl_4)X_3 \cdot H_2O] \cdot 3H_2O$; $[(Mo_6Cl_8)X_6](H_3O)_2 \cdot 4H_2O$: $X = Cl$ [337, 2531], Br [1733]

$[(Mo_3Cl_4)(Br)(OH)] \cdot 2H_2O$; $[(Mo_6Cl_8)Br_2(OH)_2] \cdot 4H_2O$ [337]

$[Mo_3X_6] \cdot 2NH_3 \cdot 2C_2H_5OH$; $[(Mo_6Cl_8)(NH_3)_4(C_2H_5OH)_2] \cdot 2C_2H_5OH$ [1773]

$[H_2en][Mo_3Cl_7] \cdot 3H_2O$; $[H_2en]_2[(Mo_6Cl_8)Cl_6] \cdot 6H_2O$ [1773]

$[HR][Mo_3Cl_7] \cdot nH_2O$; $[HR]_2[(Mo_6Cl_8)Cl_6] \cdot 2nH_2O$: R = $OC(NH_2)_2$, $n = 0$, 2 și 6; R = $C_6H_5NH_2$, $n = 0$ și 18; R = py, $n = 0$ [1773]

$[pyH][Mo_3Cl_7(H_2O)]ROH$; $[pyH]_2[(Mo_6Cl_8)Cl_6]2H_2O \cdot 2ROH$: R = CH_3, C_2H_5, 1/6 (C_5H_{11}) [1773]

$[pyH][Mo_3Cl_4Br_3] \cdot nL$; $[pyH]_2[(Mo_6Cl_8)Br_6] \cdot 2nL$: $nL = 0$ [1773] și $nL = 2py \cdot 3C_2H_5OH$ [1773]

$[H_3NCH_2CH(NH_3)CH_2NH_3]_2[Mo_3Cl_8]_3 \cdot nH_2O$;

$[H_3NCH_2CH(NH_3)CH_2NH_3]_4\{[(Mo_6Cl_8)Cl_6]Cl_2\}_3 \cdot 2nH_2O$: $n = 0$ și 4 [1773]

$[pyH]_3[Mo_3Cl_9] \cdot 3H_2O$; $[pyH]_6[(Mo_6Cl_8)Cl_6)Cl_4 \cdot 6H_2O$ [1773, 2531]

$MoBr_2$ sau Mo_3Br_6; $[Mo_6Br_8Br_2Br_{4/2}]$ [337]

$[MoBr_4X_2] \cdot nH_2O$; $[(Mo_6Br_8)X_4(H_2O)_2] \cdot (2n-2)H_2O$: $X = Br$, $n = 4$; $X = OH$, $n = n$ [337], 0, 8 și n [137]; $X = Cl$ $n = 3$ [1774]; $X = F$, $n = 3$ [137]

Mo_3Br_6py; $[Mo_6Br_8Br_4(py)_2]$ [1774]

$[Mo_3Br_4Cl_3][pyH]C_2H_5OH$; $[Mo_6Br_8Cl_6][pyH]_2 \cdot 2C_2H_5OH$ [1774]

$[Mo_6Br_8Cl_7][pyH]_3 \cdot 3C_2H_5OH$; $[Mo_6Br_8Cl_6]Cl[pyH]_3 \cdot 3C_2H$ OH [1774]

$[Mo_3Br_4Cl_5][pyH]_3C_2H_5OH$; $[Mo_6Br_8Cl_6]Cl_4[pyH]_6 \cdot 2C_2H_5OH$ [1774]

$2Mo_3Br_4I_2 \cdot Mo_3Br_4(OH)_28H_2O$; $[Mo_6Br_8I_4(H_2O)_2]_2[Mo_6Br_8(OH)_4(H_2O)_2] \cdot 10H_2O$ [137]

$Mo_3Br_4SO_4 \cdot 3H_2O$; $[Mo_6Br_8(H_2O)_6](SO_4)_2$ [137]

$Mo_3Br_4(C_2O_4) \cdot 4H_2O$; $[Mo_6Br_8(H_2O)_6](C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ [137]

$Mo_3Br_4(MO_4) \cdot 2H_2O$; $[Mo_6Br_8(H_2O)_4(OMO_3)_2]$: M = Cr, Mo [137]

$Mo_3Br_4(NO_3)_2$(?); $[Mo_6Br_8(ONO_2)_4]$ (?) [137]

$Mo_3Br_4(H_2PO_4)_2$ (?); $[Mo_6Br_8(OPO_3H_2)_4]$ (?) [137]

Alte substanțe din această clasă obținute recent sînt:

$Hg[Mo_6X_8]Y_6$: X = Cl, Br, I; Y = Cl, Br, I [1755]

$Na_2[Mo_6X_8][OR]_6$: X = Cl, R = CH_3, C_2H_5 [2144], C_6H_5 [2145]

Scanned with OKEN Scanner

$X = Br$, $R = CH_3$ [2144]

$Na_2[Mo_6(OR)_8](OR')_6$: $R = R' = CH_3$ [2144]; $R = CH_3$, $R' = C_6H_5$ [2145]

$Na_2[Mo_6(OCH_3)_4(OC_6H_5)_4](OC_6H_5)_6$ [2145]

Molibdenul(III) formează un complex anionic, acvo-heptacianic în sarea tetrapotasică, care probabil conține molibdenul octacoordinat :

$K_4[Mo(CN)_7H_2O]H_2O$ [663, 1116, 2036, 3268].

Alți complecși similari sînt descriși în [1117, 3158].

4.6.2.2. Octacoordinanța molibdenului(IV). Ditelurura de molibden, $MoTe_2$ [447], conține metalul coordinat cu 6Te și 2 atomi metalici, încît formula de coordinație este $Mo^{[2+6]}Te_2^{[3]}$.

Tetrahidrura de molibden formează aducți cu 4 moli de fosfină :

$H_4Mo[PR_2R']_4$: $R = C_6H_5$, $R' = CH_3$, C_2H_5 [1488, 2303], $CH_2CH_2P(C_6H_5)_2$ [2303]

Acești aducți prezintă nerigiditate stereochimică la temperatură ordinară dar la temperaturi joase simetria de coordinare este D_{2d} [1488].

Tetraclorura de molibden formează aducți cu 4 moli de trifenil-fosfinoxid și trifenil-arsinoxid :

$Cl_4Mo[OE(C_6H_5)_3]_4$: $E = P$ [1381], As [483].

Tetracianura de molibden formează un aduct cu 4 moli de izonitril, $(RNC)_4Mo(CN)_4$ [2255], iar un altul cu 2 moli de acetonitril și 2 moli de apă :

$[(H_2O)_2(H_3CCN)_2Mo(CN)_4] \cdot nH_2O$: $n = 0$ [2773], $n = ?$ [1376].

Un domeniu foarte vast de studiu l-au oferit octaciano-complecșii de molibden. Această preocupare este în legătură cu modificările de simetrie ale complexului pe care le încearcă la trecerea în soluție sau la separarea de cristale, pe de o parte, iar pe de altă parte cu modificările de compoziție și structură la hidroliză sau la fotoliză. S-au studiat spectrele acestor compuși pentru a se putea explica mulțimea de culori pe care le iau, apoi s-au cercetat unele proprietăți fizice, ca acelea magnetice etc.

Prima determinare a structurii cristaline a octaciano-molibdatului(IV) tetrapotasic dihidratat se datorește lui J. L. Hoard [1339] care a dezvoltat o școală a coordinanței 8 discrete. Acestui cercetător i se datorește introducerea denumirii de *dodecaedru* pentru poliedrul care în limba germană a fost desemnat drept „doppeltes Bisphenoid". Descrierea acestui poliedru ca dodecaedru trigonal au făcut-o J. L. Hoard și H. H. Nordsieck [1339] la acest octaciano-molibdat cunoscut cu multă vreme înainte :

$K_4[Mo(CN)_8] \cdot 2H_2O$ [483, 596, 2516].

Simetria *dodecaedrică* de coordinare a molibdenului a fost confirmată pentru sarea *solidă* pe multe căi, ca de pildă, spectre de raze X [1082, 1339, 2619], spectre electronice [287, 288, 1052, 1111, 1133, 1637, 1797], spectre IR [371, 402, 1279, 1571, 1638, 2253], spectre Raman [1279, 1638], rezonanță electronică de spin [1052, 1133, 1190, 1288, 3153], determinări de moment magnetic [1604, 2463].

Determinările experimentale făcute asupra *soluțiilor* de octaciano-molibdați pledează pentru simetria *antiprismatică* de coordinare. Astfel

Scanned with OKEN Scanner

de argumente se aduc pe baza datelor spectrale optice [1052, 1111, 1133, 1637], spectrelor IR [919, 1279, 1638, 2253, 2866, 2867], a celor Raman [1279, 1638, 2866, 2867], rezonanţă electronică de spin [1133, 1190, 1288, 3153], în concordanţă cu ideea unui *rearanjament intramolecular* [1334, 1339] din cauza *nerigidităţii* complexului [1571, 1794, 2108]. Pe baza spectrelor electronice unii autori susţin simetria D_{2d} -dodecaedrică a octacianomolibdatului în soluţie [287, 288], ceea ce pare puţin probabil.

Alţi autori susţin că spectrele de vibraţie în soluţie nu constituie un diagnostic pentru structură [1571, 2253]. Este foarte verosimil să admitem ca prin dizolvare octaciano-molibdatul să treacă cu mare uşurinţă la *N.C.* = *9* prin coordinarea unui mol de apă, sau 2 moli, care schimbă coordinanţa la *10* — *antiprismatică*+*2* [1456, 1457, 1794]. Aceasta ar explica ambiguităţile datelor experimentale, mai ales că o asemenea interpretare este întărită de faptul că s-au putut izola aducţi cu cîte 2 moli NH_3 sau $NH_2—NH_2$ în sărurile de cadmiu şi mangan(II)

$M_2[Mo(CN)_8]\cdot 2NH_3\cdot nH_2O$: M=Cd, n=4, M=Mn, n= x [1457, 2314] şi $Cd_2[Mo(CN)_8]\cdot 2NH_2NH_2\cdot 4H_2O$ [600, 1457, 2314],

existînd evidenţă spectrofotometrică a faptului că şi în soluţie există anionii

$[Mo(CN)_8(NH_3)_2]^{4\ominus}$ şi $[Mo(CN)_8(N_2H_4]_2]^{4\ominus}$ [1460].

O astfel de coordinare cu N.C. = 10 la Mo însă nu e în concordanţă cu diamagnetismul observat la aceşti complecşi [2314], aşa cum ar fi de prevăzut pe baza teoriei asupra legăturilor chimice [1111, 2202, 2315].

Alte lucrări privitoare la octaciano-molibdaţi privesc date preparative [662, 1032, 1868, 1869, 3228], fiind izolate şi săruri cu apă de cristalizare în proporţii diferite:

$K_4[Mo(CN)_8]\cdot nH_2O$: n = 4 şi 6 [1326, 1816],

care însă nu modifică simetria *dodecaedrică* a anionului complex [1816].

Întrucît anionul $[Mo(CN)_8]^{4\ominus}$ se poate oxida uşor, în condiţii fotochimice de pildă, numeroase lucrări se ocupă cu fotochimia acestui complex [11, 191, 192, 539, 540, 1456, 1457, 1459, 1794, 1797].

Acidul octaciano-molibdenic: $H_4[Mo(CN)_8]\cdot 6H_2O$ [2516], formulat mai bine ca sare de hidroxoniu, $(H_3O)_4[Mo(CN)_8]\cdot 2H_2O$, are în stare cristalină o simetrie D_{4d} antiprismatic pătratică [220], iar esterul tetrametilic $Mo(CN)_4(CN—CH_3)_4$ [532], care poate fi privit ca aduct cu 4 moli de metil-izonitril, este descris a fi dodecaedric uşor distorsionat.

Săruri ale acestui acid s-au mai preparat cu cationii de cupru, argint, cadmiu şi taliu(I), de compoziţiile $M_2[Mo(CN)_8]\cdot nH_2O$:

M = Cu, n = 0 (?) [200, 1117], M = Cd, n = 8 (?) [1117, 2516]; $M_4[Mo(CN)_8]$: M = Ag [200, 1117], Tl [2516]; $[Cd_2(NH_3)_4][Mo(CN)_8]\cdot 2H_2O$ (?) [2156].

S-a izolat şi o sare de tetrapiridiniu, $[pyH]_4[Mo(CN)_8]$ [2522].

Evidenţe spectrofotometrice de complexare a anionului octaciano-molibdat cu cationii de Cr(III), Fe(III) şi UO_2(II), cu evaluarea unor constante de stabilitate, se găsesc în unele lucrări relativ recente [1866, 1867, 2137].

Chimia soluţiilor apoase ale octaciano-molibdaţilor(IV) este complicată pe de o parte de schimbarea geometriei de coordinare, iar pe de alta, de uşurinţa de oxidare la Mo(V). Din această cauză definirea univocă a echilibrelor ce se stabilesc în soluţie, care să explice satisfăcător şi schimbările de culoare ale acestor sisteme, este deosebit de dificilă.

O complicaţie suplimentară o prezintă faptul că se pot forma şi complecşi micşti cu ionii $OH^{\ominus}$ respectiv $O^{:\ominus}$, rezultînd o ambiguitate suplimentară privitoare la *natura* acestor complecşi, de a fi *oxo-* sau *hidroxo* ciano-complecşi. Această ambiguitate a fost prezentă încă de la începuturile chimiei acestor complecşi, cînd singurele date experimentale au fost cele preparative şi cele analitice. Astfel, de pildă, tetraciano- tetrahidroxo-molibdatul(IV) de tetrasodiu, dodecahidratat $Na_4[Mo(OH)_4(CN)_4] \cdot 12H_2O$ [2522] a fost formulat ca dioxo-tetraciano-molibdat tetrasodic hexahidratat, lucrările datînd din acelaşi an (1909): $Na_4[Mo(O)_2(CN)_4] \cdot 6H_2O$ [3235].

Fotohidroliza octaciano-molibdatului de tetrasodiu, admisă de Lippard, duce la *trans*-dioxo-complexul *octaedric*:

$Na_4[Mo(O)_2(CN)_4] \cdot 8H_2O$ [1798]

Această structură este admisă pe baza unor date preliminare de raze X, afirmîndu-se că hidroxo-complexul

„$K_4[Mo(CN)_4(OH)_4] \cdot 2H_2O$" [107]

ar fi în realitate un complex cu molibden octaedric coordinat (*trans*-dioxo)

$K_4[MoO_2(CN)_4] \cdot 6H_2O$ [107, 1797, 1798]

O astfel de interpretare, dacă se confirmă prin lucrări ulterioare, ar duce la admiterea existenţei ionului de molibdenil, cu funcţii similare ca şi uranilul.

Ionul de uranil însă derivă de la U(VI) şi nu de la U(IV). Dacă uraniul nu formează uranil la etapa de oxidare(IV), sarcina formală a uranilului fiind în acest caz 0, este puţin probabil ca molibdenul să formeze molibdenil la aceeaşi etapă de oxidare. Ionul molibdenil ar putea exista cu mai mare probabilitate la Mo(VI) sau chiar Mo(V) (v. acolo).

Alte investigaţii cristalografice de raze X aduc însă argumente pentru formularea complexului ca tetrahidroxo-compus:

$K_4[Mo(CN)_4(OH)_4] \cdot 4H_2O$ [603]

În această lucrare se menţionează că nu s-au putut reproduce datele lui Lippard şi Russ [1798].

Este de remarcat că acest compus a fost sintetizat cu mai mult de 40 de ani în urmă [485].

Sîntem însă în faţa unui dubiu asupra existenţei reale a acestei structuri ca şi în cazul ionului de „zirconil" care s-a arătat a nu corespunde cu realitatea, deşi există unele date experimentale (spectrale) în favoarea lui (vezi p. 482 nota de la subsol).

Formulările date de autorii lucrărilor asupra acestor compuşi se preiau, din această cauză, aşa cum s-au dat în lucrările respective.

Scanned with OKEN Scanner

Săruri de potasiu izolate mai demult au fost formulate ca hidroxo-complecşi cu diverse cantităţi de apă de cristalizare în funcţie de condiţiile de lucru :

$K_4[Mo(OH)_4(CN)_4].nH_2O$: n = 2 [483], 4 [485, 3235], 6 [2522], 8 [1302].

Există multe lucrări preparative şi studii de spectre electronice asupra anionului tetrahidroxo-tetraciano-molibdat(IV) :

$[Mo(CN)_4(OH_4]^{4\ominus}$ [285, 288, 483, 538, 541, 1458, 3268]

Se pare că acest ion poate suferi protonări succesive cărora unii autori le atribuie cauza schimbării de culoare :

$$\underset{\text{roşu}}{[Mo(CN)_4(OH)_4]^{4\ominus}} + H^{\oplus} \rightleftharpoons \underset{\text{albastru}}{[Mo(CN)_4(OH)_3(OH_2)]^{3\ominus}}$$ [483, 1458]

Acest anion formează o sare de tripotasiu dihidratată, care s-a izolat cu mulţi ani în urmă :

$K_3[Mo(CN)_4(OH)_3].2H_2O$ [485].

Recent s-a preparat şi sarea de sodiu

$Na_3[Mo(CN)_4(OH)_3H_2O].H_2O$ [1455]

A doua etapă de protonare duce la ionul

$[Mo(CN)_4(OH)_2(OH_2)_2]^{2\ominus}$ [1458]

Dacă se formulează acest anion ca *trans*-dioxo-complex hexacoordinat, protonarea duce la un oxo-hidroxo-tetraciano-molibdat :

$$\underset{\text{galben-brun}}{[Mo(O)_2(CN)_4]^{4\ominus}} + H^{\oplus} \rightleftharpoons \underset{\text{albastru}}{[MoO(OH)(CN)_4]^{3\ominus}}$$ [1797]

În stare solidă s-a izolat sarea de potasiu a complexului albastru, ca şi a celui galben (vezi p. 514) :

$K_3[Mo(O)(OH)(CN)_4].nH_2O$ [1797].

Deşi existenţa ionilor cu un alt raport de hidroxil şi cianură decît 1 : 1 — în baza spectrelor electronice (în vizibil şi în U(V) — s-a dovedit foarte improbabilă, ca de pildă pentaciano-trihidroxo-molibdatul $[Mo(CN)_5(OH)_3]^{4\ominus}$ [286] totuşi se pare că în stare solidă s-a putut izola sarea tetrapotasică $K_4[Mo(CN)_5(OH)_3].nH_2O$: n = 0 [1381], 3 [665].

Există evidenţă experimentală pentru ionul heptaciano-acvomolibdat(IV) : $[Mo(CN)_7(OH_2)]^{3\ominus}$ [2037, 2869] care s-a izolat ca sare de argint, $Ag_3[Mo(CN)_7(OH_2)]$ [2037], ca şi pentru ionul heptaciano-hidroxomolibdat(IV), $[Mo(CN)_7(OH)]^{4\ominus}$ [2037].

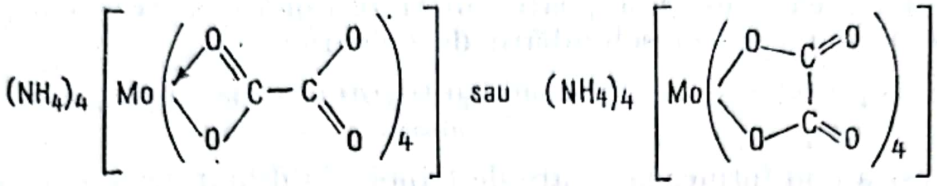
Dacă în complex participă ca ligand grupa nitrozo sau sulful se pot pune în evidenţă ionii complecşi de tipurile următoare : $[Mo(OH)_2(CN)_5NO]^{4\ominus}$ [1188, 2487] — complex care s-ar putea formula şi cu molibden hexacoordinat :

$[Mo(CN)_5)NO]^{2\ominus}$ [2487], $[Mo_2(CN)_{10}(NO)_2O]^{8\ominus}$ [1454], $[Mo(S)(CN)_7]^{5\ominus}$ [2730], $[Mo(S)(OH)(CN)_4(OH_2)_2]^{3\ominus}$ [2730], $[Mo(S)(CN)_4(OH_2)_3]^{3\ominus}$ [2730].

Pe lîngă complecşii cu liganzi monodentaţi molibdenul(IV) formează şi chelaţi [89], deşi numărul acestora este relativ mic la numărul de coordinaţie 8.

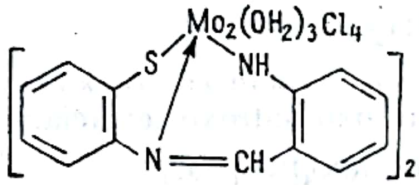
Dintre tetrakis-chelații molibdenului(IV) se cunosc cu inele tetraatomice anionul tetracarbonato-molibdat, $[Mo(CO_3)_4]^{4\ominus}$ [2870], tetrakis-dietilditiocarbamatul de molibden(IV), $Mo[SSCN(C_2H_5)_2]_4$ [1512] și tetrakis-ditiocarboxilații următori: $Mo(SSCC_6H_5)_4$, $Mo(SSCCH_2C_6H_5)_4$ și $Mo(SSCC_6H_4p\text{-}OCH_3)_4$ [2349], toți acești chelați fiind probabil dodecaedrici.

Inele tetra- sau pentaatomice se formează cu anionul de oxalat în sarea de tetraamoniu [2871]:



Complecșii π ai Mo(IV) se pot considera cu metalul octacoordinat, ca de pildă complecșii ciclopentadienilici $X_2Mo(\pi\text{-}C_5H_5)_2$: X = halogen, hidrogen, σ-alchil, σ-aril sau CO [3226].

Liganzii cu sulf formează complecși deosebit de interesanți. Astfel, baza Schiff formată din *o*-amino-benzaldehidă și *o*-amino-tiofenol complexează cu Mo asigurîndu-i coordinanța 8:



[1800]

Se cunosc mulți alți complecși cu S, Se și Te, trecuți în revistă cu 303 referințe în [1800].

4.6.2.3. Octacoordinanța molibdenului(V). Octaciano-molibdatul(V), obținut prin oxidarea aceluiași complex cu Mo(IV), este puternic fotosensibil. Prepararea și proprietăți spectrale ale complecșilor de Mo(V) au fost tratate într-o lucrare se ansamblu [2302]. Prepararea unor astfel de octaciano-complecși ai molibdenului(V) formează obiectul multor lucrări: $[Mo(CN)_8]^{3\ominus}$ [483, 596, 662, 1032, 1868, 1869, 2196, 2197, 2611, 2773, 2869, 3228].

Astfel de complecși au fost studiați pe baza spectrelor în IR [1188], în vizibil (v. p. 513), apoi s-au determinat momente magnetice [1604, 2463] și rezonanța electronică de spin [1052, 1190, 1288, 3153]. Din aceste determinări se pot trage concluzii similare ca și în cazul complecșilor de Mo(IV). Simetria *dodecaedrică* de coordinare este proprie stării solide, iar cea antiprismatică(+2)? stării în soluție. Formarea ionului de molibdenil este mai plauzibilă la Mo(V) decît la Mo(IV).

Sarea trisodică $Na_3Mo(CN)_8$ [363] este descrisă a avea simetrie D_4, antiprismatic pătratică, pe cînd sarea de tris-[(tetra-*n*-butil)-amoniu] este dodecaedrică puțin distorsionată, de simetrie D_2: $[(n\text{-}H_9C_4)_4N]_3[Mo(CN)_8]$ [691].

Dintre primele preparări de săruri se pot cita:

$M_3[Mo(CN)_8]$: M = K, Ag [483] și acidul respectiv, trihidratat,

$H_3[Mo(CN)_8].3H_2O$ [483], care este foarte probabil o sare de hidroxoniu : $[H_3O)_3[Mo(CN)_8]$.

Pe lîngă aceştia s-a obţinut o sare de cupru [483] şi o sare în care există anionul tetrahidroxo-tetraciano-molibdenic(V) $[Mo(CN)_4(OH)_4]^{3\ominus}$ [1188].

Este deosebit de interesant faptul că s-a putut prepara octafluoro-molibdatul(V) tripotasic $K_3[MoF_8]$ [1265].

Structura exactă a acestui compus nu s-a determinat încă dar se pare că este antiprismatic, ca şi compusul analog al tantalului(V).

4.6.2.4. Octacoordinanţa molibdenului(VI). Se cunosc oxizi micşti cu Mo(VI) avînd reţea de tip CaF_2 :

Ln_2MoO_6 Ln = lantanid [380]

$MLn_4Mo_3O_{16}$: M = Ca, Cd, Ln = La, Pr, Nd, Sm-Yb, Y [931, 932], Tm (M = Cd) [380], M = Sr, Pb, Ln = La, Pr, Nd, Eu, Sm (M = Pb) [931, 932]

$MLn_4Mo_2WO_{16}$: M = Ca, Cd, Ln = La, Pr, Nd, Sm-Yb, Y şi M = Sr, Pb, Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu [932]

$MLn_6Mo_4O_{22}$: M = Ca, Cd, Sr, Pb ; Ln = lantanid [931]

$MLn_4Mo_3O_{15}F$: M = Li, Na, K ; Ln = lantanid [931]

Trioxidul de molibden(VI) asociat cu alţi oxizi în reţea poate avea o structură asemănătoare compuşilor uranilici, cu coordinanţă în formă de *bipiramidă hexagonală*. O astfel de structură revine compuşilor $[UMoO_6(H_2O)_2]2H_2O$ [1861] şi $[MoO_3Ln_2O_3]$ sau $MoLn_6O_{12}$, în care Ln = lantanid [216].

Acest compus din urmă, peste 1000°C, are o structură (defectă) de CaF_2 [216]. Probabil că aceeaşi simetrie o are şi anionul hexatiocianato-molibdenil, în soluţie : $[MoO_2(SCN)_6]^{4\ominus}$ [2100].

S-au putut separa săruri cu complexul octafluoro-molibdat(VI) care probabil are o formă de *antiprismă* : $M_2[MoF_8]$, în care M = Na [298, 1543], K [723, 1265].

Coordinare *dodecaedrică* ar trebui să-i revină tetraperoxo-molibdatului(VI) de dipotasiu, cunoscut demult ca un compus foarte instabil, $K_2Mo(O_2)_4$ [921, 1109, 1185, 1244, 1631, 2523].

Se pare că există dovezi experimentale pentru această coordinare [2899]. Prima sinteză a unui compus similar a determinat pe autori să formuleze compoziţia astfel : $K_2H_2MoO_8$ [1979], deoarece s-a găsit că raportul Mo : oxigen activ este de 3 : 1, ceea ce ar însemna că acest compus ar fi un dihidroxo-triperoxomolibdat, $K_2(HO)_2Mo[O_2]_3$.

Mai tîrziu s-a recunoscut că acest compus este de fapt identic cu K_2MoO_8 [1109] întrucît raportul este normal de 4 atomi de oxigen activi la unul de molibden [2523]. De fapt prin titrare iodometrică se regăseşte numai o *legătură peroxidică* în anionul $MoO_8^{2\ominus}$ [2523].

În afară de sarea de potasiu s-au obţinut şi cea de sodiu şi de tetraammino-zinc :

$Na_2Mo[O_2]_4 \cdot xH_2O$ [1621] şi $[Zn(NH_3)_4]Mo[O_2]_4$ [2523].

Acest complex din urmă conţine anionul cu simetrie dodecaedrică de coordinare D_{2d}—$\bar{4}2m$ [2896, 2898, 2899].

Este curios faptul că iodometric în acești compuși se poate evidenția numai o singură legătură peroxidică.

În afară de acești peroxomolibdați roșii se cunosc mulți peroxomolibdați galbeni, polimeri cu mai puține legături peroxidice și cu N.C. mai mic la molibden.

Molibdenul(VI) are și alte curiozități de comportare. Astfel, s-au pus în evidență tiocomplecși în soluție care se pare că ar conține molibdenul octacoordinat cu sulf, ca de pildă în anionii $[H_6MoS_8]^{4\ominus}$ și $[H_8MoS_8]^{2\ominus}$ [2859].

Un alt fapt deosebit în chimia Mo(VI) este formarea complecșilor *trigonal prismatici*, ca de pildă în tris-chelatul molibdenului(VI) cu etenditiolul: $Mo[SCHCHS]_3$ [2816].

O altă particularitate o prezintă molibdatul feric, $Fe_2(MoO_4)_3$ [2360] care are o structură de *granat, cu golurile dodecaedrice libere*. Proprietățile catalitice ale acestei substanțe s-ar datora faptului că molibdenul(VI) și-ar putea schimba pozițiile în rețea odată cu gradul de oxidare. Astfel, cînd ajunge la gradul de oxidare 2 își schimbă coordinanța 4-tetraedrică mutîndu-se în golurile *dodecaedrice*, proces reversibil, care asigură cataliza.

Trioxidul de molibden, la temperatură ridicată este tetramer ciclic octaatomic [281]. (v. și p. 508).

Asemenea inele octaatomice Mo—O—Mo se stabilesc în numeroși izo- și heteropoliacizi.

Se cunosc tetrameri de Mo(O) probabil de tip cușcă:

$M_4[Mo_4(CO)_{12}(OH)_4]$: M = Cs, [*o*-, *p*-ClC_6H_4—N=N], [*o*-, *p*-BrC_6H_4—N=N] și [*o*-$H_3CC_6H_4$—N=N] [1704]

Diiodura de molibden, cu 6 moli de *terț*-butil-izonitril conține molibdenul coordinat *prismatic trigonal+1*, un iod nefiind coordinat la Mo, probabil din cauze sterice: $\{Mo[\leftarrow C\equiv N-C(CH_3)_3]_6I\}I$ [1760].

Aceeași diiodură coordinată cu 3CO și 2,2′-dipiridil sau 1,10-fenantrolină fiind dimeră este probabil cu Mo octacoordinat:

$\{[L](CO)_3IMo(\mu\text{-}I)\}_2$: L = dipy, ophen [252].

Molibdenul prezintă o gamă largă a valorilor luate pentru coordinanță, de la 4 la 8. Cea mai caracteristică este hexacoordinanța octaedrică din izo- și heteropoliacizi.

4.6.3. WOLFRAMUL

Valențe: (2, **3**), 4, 5, **6**

74 W

Coordinanțe: **4**, 5, **6**, 7, 8

Metalul prezintă o structură *cubică cu interior centrat*. Faptul că există pe lîngă această formă α și o a doua β, este azi încă un subiect de dispută [3177]. Unii autori atribuie structura de „β-W" compusului W_3O [573, 1235], pe cînd alții susțin că este metal [1876, 2155]. Această structură stabilă sub 650°C se poate obține cu un conținut mai mic decît un atom de oxigen la 100 atomi W.

Structura de „β-W" este deosebit de interesantă prin faptul că se poate pune în directă înrudire cu structura granaților (vezi „granații",

Scanned with OKEN Scanner

p. 212 și u.). Există două tipuri de atomi coordinați cu 12, respectiv 6 vecini mai apropiați, după cum se vede din figura 221 :

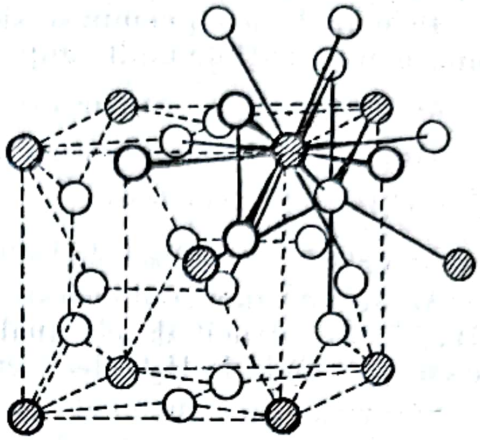


Fig. 221. — Structura „wolframului β". După cum se vede atomii sînt de 2 feluri. Atomii reprezentați cu cercuri haşurate au cîte 12 vecini (la vîrfurile unui icosaedru) iar atomii figurați prin cercuri simple au cîte 6 vecini apropiați (în formă de octaedru „încreștit" ca și Sn în Sn-α). Celula elementară conține $2W^{[12]}$ și $6W^{[4+2]}$ [3177].

Dintre compușii cu caracter interstițial se pot cita cei cu simetrie cubică de tip *CsCl*, printre care se situează probabil WX în care X = S, Se, Te, As, Sb [1261].

O rețea de tip *CsCl-ternar* are aliajul Ti_5Rh_4W [862], iar coordinare *antiprismatică* asigură wolframul pentru bor cu rețeaua de tip $CuAl_2$ în W_2B [1581, 2287] ca și pentru carbon în rețeaua de tip $Cr_{23}C_6$ în $Cr_{21}W_2C_6$ și $Fe_{21}W_2C_6$ [3212].

O rețea înrudită cu aceasta din urmă are Fe_3W_3C [2287, 3212].

Wolframul are coordinanța 8 și în ditelurură, prin 6 Te și 2 atomi metalici vecini : WTe_2 [447].

Disiliciura de wolfram conține atomii de W coordinați *cubic+2* cu 10 Si, iar cei de Si cu alți 5 Si și 5 W, după cum rezultă din structura celulei elementare [3273] astfel că formula de coordinare este $W^{[10]}Si_2^{[5W+5Si]}$. Are aceeași rețea ca și $MoSi_2$ (p. 135) [2287]. Se cunoaște un aliaj de tip AlB_2 și anume WB_2 [1581].

În compușii acestui element simetria cubică nu se întîlnește așa cum s-a presupus [2307].

4.6.3.1. Octacoordinanța wolframului(II). Ca și Mo(II) wolframul bivalent formează compuși de tip *cușcă* din 6 atomi metalici cu 8 atomi de halogen, așa cum s-a stabilit pentru structura complexului $[W_6Br_8]^{4\oplus}$ (fig. 222) :

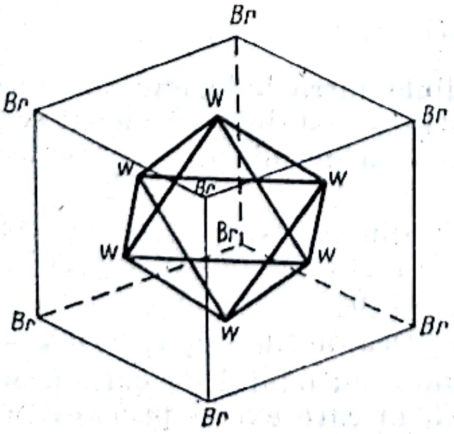


Fig. 222. — Cușca $[W_6Br_8]^{4\oplus}$.

Coordinarea *antiprismatică* a fiecărui atom de W cu alți 4 atomi de W și 4 atomi de Br este completată prin coordinarea pe normala fiecăreia din fețele cubului cu încă un ligand, așa că N.C. este efectiv 9.

Prin analogie cu compușii similari de Mo (v. p. 511) se pot formula compușii cunoscuți de mult timp, drept compuși de tip *cușcă*. Astfel sînt :

WCl_2 : $[W_6Cl_8]Cl_2Cl_{4/2}$ (structură stratificată) [2508]

WBr_2 : $[W_6Br_8]Br_2Br_{4/2}$ (structură stratificată) [2509, 2626]

$W_3Cl_6H_2O$: $[W_6Cl_8Cl_4(H_2O)_2]$ [1775]

$W_6Cl_{12}2HCl\ 9H_2O$: $[W_6Cl_8Cl_6](H_3O)_2 \cdot 7H_2O$ [1327]

Acest din urmă compus este fără îndoială identic cu $H(W_3Cl_7).4H_2O$ [1119, 1775], întrucît datele analitice pentru acest acid se potrivesc mai bine cu $4^1/_2$ moli de H_2O decît cu 4 moli [1119].

Săruri ale acestui acid sînt :

$[pyH][W_3Cl_7] \cdot nH_2O$; $[pyH]_2[W_6Cl_8Cl_6] \cdot 2nH_2O$: n = 0, 2, 6 [1775]

$[enH_2][W_3Cl_7]_2 \cdot 2H_2O$; $[enH_2]_2[W_6Cl_8Cl_6]_2 4H_2O$ [1775]

$[pyH][W_3Cl_7] \cdot py[O(C_2H_5)_2]$; $[pyH]_2[W_6Cl_8Cl_6]\ [py]_2[O(C_2H_5)_2]_2$ [1775]

$[pyH][W_3Br_4Cl_3]$; $[pyH]_2[W_6Br_8Cl_6]$ [1775]

$[pyH]_3[W_3X_6Cl_3]$; $[pyH]_6[W_6X_8Cl_6]X_4$: X = Cl, Br [1775]

Unele lucrări recente se ocupă de asemenea compuși avînd fie caracter monografic [668], fie caracter preparativ. Noi date privitoare la obținerea și caracterizarea compușilor de acest tip se referă la :

$[W_6X_8]X_4 \cdot nH_2O$: X = Cl, n = 0 [1357], 2 [2622]; X = Br, n = 0 [1357], 2 [1710, 2622]; X = I, n = 0 [1357, 2675], 2 [2622]

$[H_3O]_2[W_6Cl_8]Cl_6 \cdot 6H_2O$ [2624]

$[oxinH]_2[W_6X_8]X_6$: X = Cl, Br [2624]

S-au studiat și complecși de această structură, în care halogenii diferă în cușcă față de cei coordinați pe din afara acestora, de pildă $[W_6I_8]Cl_4 \cdot 2H_2O$ [2675].

Formulele generale ale unor asemenea compuși se pot da, notînd cu X halogenul din cușcă, cu Z halogenul exterior și cu L un ligand neutru ca moleculă donoare de pereche de electroni, astfel :

$[W_6X_8]Z_4$; $[W_6X_8]Z_6^{2\ominus}$ și $[W_6X_8]Z_4L_2$ [1357]

S-au urmărit și substituțiile posibile între halogenii din cușcă și cei coordinați în afară [1357, 2624]. Astfel s-a stabilit că clorul se poate substitui parțial cu brom dar reacția inversă de înlocuire a bromului cu clor nu are loc [2624].

Se cunosc halogenuri de wolfram din această clasă de compuși într-o stare de oxidare parțială 3 (în medie 2,5) ca în : W_6I_{15} [2675], sau de oxidare completă 3 în : $[W_6Br_{12}]Br_6$ [1710].

În acești compuși există probabil cușca de tip Nb_6X_{12} (v. fig. 219 a).

Diiodura de wolfram formează dimeri cu oxidul de carbon și 2,2′-dipiridil sau 1,10-fenantrolină ca liganzi, în care există probabil wolfra-

Scanned with OKEN Scanner

mul octacoordinat, astfel: $[L(OC)_3IW(\mu\text{-}I)]_2$: L = [dipy], [ophen] [252].

4.6.3.2. Octacoordinanța wolframului(IV). Tetrahidrura de wolfram formează aducți cu cîte 4 moli de fosfină, cum sînt:

$H_4W[PR_2R']_4$: R = CH_3, R' = C_6H_5; R = C_6H_5, R' = CH_3; R = C_6H_5, R' = $CH_2CH_2P(C_6H_5)_2$ [255],

determinîndu-se pentru acești compuși structuri rigide [255].

Cei mai numeroși complecși ai W(IV) cu numărul de coordinație 8 sînt ciano-complecșii. Ca și cei ai Mo(IV), ei au făcut obiectul multor lucrări care se ocupă cu structura anionilor formați cu W(IV) și CN. Anionul de octaciano-wolframat(IV), $[W(CN)_8]^{4\ominus}$, în stare solidă, se bucură de simetrie D_{2d}-dodecaedrică [148, 1279, 1638, 2252, 2253, 2619]. Legăturile chimice existente în anionul complex [148, 1794, 2315] au fost studiate prin cele mai diverse metode, ca spectrele IR [1279, 1638, 2252, 2253], spectrele Raman [1279, 1638], rezonanță electronică de spin [1190, 3153], proprietăți magnetice [1604, 2463], studii fotochimice [539, 540].

Din aceste studii reiese că acest anion, ca și analogul cu Mo(IV), în soluție este cu simetrie *antiprismatică* întrucît astfel pe fețele pătratice ale antiprismei se pot fixa doi moli de liganzi suplimentari ai solventului ridicîndu-se N.C. la 10.

Octaciano-complecșii se pot obține ca săruri cu diverse metale și lucrările care se ocupă cu studii preparative sînt numeroase [596, 662, 1032, 1868, 1869, 2196, 2611, 3228]. Acidul octaciano-wolframic s-a obținut (ca sare de hidroxoniu):

$H_4[W(CN)_8]\cdot 6H_2O$ sau $[W(CN)_8](H_3O)_4\cdot 2H_2O$ [2197, 2518, 2519, 2610]

Pentru acest acid s-a determinat constanta de aciditate K_1 [147], iar simetria complexului anionic în stare cristalină este D_{4d}, *pătratic-antiprismatică* [220].

Primele lucrări care privesc sinteze de săruri al acestui acid, sînt:

$M^I_4[W(CN)_8]\cdot nH_2O$: M^I = Na, $n = 2\frac{1}{2}$ [2197]; M^I = K, n = 2 [2197, 2252, 2518, 2519], 0 [2252, 2518, 2519]; $M^I = NH_4$, n = 0 [2197, 2252]; M^I = Rb, n = 3 [2197]; M^I = Cs, n = 1 [2252], 0 [2197, 2252], M^I = Ag, n = 0 [2197]; M^I = Tl, n = 0 [2197, 2252, 2520]

$M^{II}_2[W(CN)_8]\cdot nH_2O$: M = Mg n = 6; M = Ca, n = 8; M = Sr, n = 8 (9); M = Ni, n = 0 și M = Zn, n = 4 [2197]; M = Ba, n = 0 [2252]; M = Cd, n = 0 [2197, 2519]; M = Pb, n = 4 [2197]

$[M(NH_3)_3]_2[W(CN)_8]\cdot nH_2O$: M = Zn, n = 0 [2197], M = Cd, n = 2 [2197, 2519]

$[Cd(NH_3)_2]_2[W(CN)_8]\cdot 2H_2O$ [2197, 2252, 2519]

Sărurile de Hg(I), Hg(II), Co(II) și Mn(II) sînt precipitate amorfe [2197].

Se cunosc și esteri ai acidului octaciano-wolframic [1375, 1376, 2255]. De pildă, esterul cu alcool metilic poate fi considerat ca metil-izonitril coordinat la tetraciano-wolfram(IV):

$(CH_3)_4[W(CN)_8]\cdot 2H_2O$ sau $[W(CN)_4(CN-CH_3)_4]\cdot 2H_2O$ [1375, 1376]

Compusul anhidru $W(CN)_4(CN-CH_3)_4$ [532] este *dodecaedric*, ușor distorsionat.

Scanned with OKEN Scanner

Întocmai ca molibdenul(IV) şi wolframul(IV) formează ciano-hidrato-complecşi. Studiul anionului tetraciano-tetrahidroxo-wolframic(IV) face obiectul multor lucrări : $[W(CN)_4(OH)_4]^{4\ominus}$ [285, 288, 538, 541, 2012, 2013, 3268].

Acest anion poate suferi două protonări succesive formînd ciano-hidroxo-acvocomplecşii $[W(CN)_4(OH)_3(OH_2)]^{3\ominus}$ şi $[W(CN)_4(OH)_2(OH_2)_2]^{2\ominus}$ [2012]. Săruri izolate se pretind a fi $K_4[W(CN)_5(OH)_3].6H_2O$ [663, 664] şi $K_4[W(CN)_4(OH)_4]\cdot 4H_2O$ [2012].

În alte lucrări se *contestă* existenţa unor astfel de ioni ca şi în cazul molibdenului (vezi p. 514) formulîndu-se astfel de compuşi ca derivînd de la „wolframil(IV)" :

$K_4[W(O)_2(CN)_4]\cdot 2H_2O$ [1188], $K_4[W(O)_2(CN)_4]\cdot 6H_2O$ [1797] şi $K_2[W(O)(OH)(CN)_4]$ [1798].

Aceste interpretări fac caracterizarea acestor compuşi drept octaedrici [1798] pe baza datelor de raze X, care ar fi confirmat această structură [1188]. Totuşi, se pare că mai sînt necesare noi confirmări, întrucît cele existente sînt încă prea puţin convingătoare.

S-a putut obţine un tetrakis-chelat al W(IV) cu 8-hidroxichinolina : $W(oxin)_4$ [90, 91, 370].

Întrucît se porneşte de la $(NH_4)_3W_2Cl_9$ în absenţă de aer şi apă, în tub închis, reacţia are la bază probabil autooxido-reducerea W(III) la W(II) şi W(IV).

În aductul cu benzen al acestui chelat, $W(oxin)_4.C_6H_6$ [92], wolframul este conţinut coordinat dodecaedric, chelatizîndu-se muchiile *m* ale poliedrului, cu simetrie D_{2d}.

Chelaţi similari s-au format şi cu 5-cloro-8-hidroxichinolină, 5-bromo-8-hidroxichinolină, 5,7-dicloro-8-hidroxichinolină, 5,7-dibromo-hidroxichinolină şi cu 5-acetil-8-hidroxichinolină [91].

Complecşii π ai ciclopentadienei care derivă de la W(IV) cu alţi doi liganzi, coordinaţi prin legături σ, se pot considera că au metalul octacoordinat : $X_2W[\pi\text{-}C_5H_5]_2$: X = hidrogen, halogen, σ-alchil, σ-aril sau C≡O [3226].

4.6.3.3. Octacoordinanţa wolframului(V). Cei mai mult studiaţi compuşi octacoordinaţi ai wolframului(V) sînt — ca şi la W(IV) — ciano-complecşii. Numeroase lucrări preparative se referă la octaciano-wolframaţi(V), $[W(CN)_8]^{3\ominus}$, ca de pildă [148, 201, 596, 662, 1032, 1868, 1869, 2012, 2196, 2197, 2611 2773, 3228]. Acidul liber, ca sare de hidroxoniu s-a obţinut demult : $H_3[W(CN)_8]6H_2O$ sau $(H_3O)_3[W(CN)_8]3H_2O$ [2197, 2610], fiind determinată constanta de aciditate K_1 a acestui acid [147].

Printre primele săruri obţinute sînt următoarele :

$M^I_3[W(CN)_8]\cdot nH_2O$: $M^I = Na$, $n = 4$; $M^I = K$, $n = 2\frac{1}{2}$; $M^I = Rb$, Cs, $n = 2$ şi $M^I = Ag$, $n = 0$ [2197]

$K_3[W(CN)_8].KCl.5H_2O$ [2197]

$M^{II}_3[W(CN)_8]_2\cdot nH_2O$: $M^{II} = Sr$, $n = 11$ şi $M^{II} = Ba$, $n = 10$ [2197].

Scanned with OKEN Scanner

În sarea de sodiu $Na_3[W(CN)_8]\cdot 4H_2O$ [363] simetria anionului este *antiprismatică*, aproximativ D_{4d}.

Studiul anionului octaciano-wolframic(V) s-a făcut cu multe mijloace. S-au urmărit proprietăţile magnetice [1604, 2463], spectrele de rezonanţă electronică de spin [1052, 1190, 1288, 3153], schimbul izotopic [148] şi s-au interpretat legăturile chimice [2315, 2773]. Din aceste studii reiese că simetria anionului este dodecaedrică în stare solidă [148, 1052] şi antiprismatică în soluţie [1288], cu solvenţi neapoşi. Simetria este deci asemănătoare cu aceea stabilită pentru compuşii de Mo(IV, V) şi W(IV).

S-a obţinut şi un hidroxo-ciano-complex, $K_3[W(CN)_4(OH)_4]$ [2012], care se poate formula şi ca dioxo-tetraciano-complex cu wolfram hexacoordinat, $K_3[W(O)_2(CN)_4]2H_2O$. Alegerea între aceste formule necesită încă precizări suplimentare.

Wolframul(V) formează un octafluoroanion (a cărui geometrie încă nu se cunoaşte): $[WF_8]^{3\ominus}$ [214, 1263, 1264] în săruri alcaline, ca aceea de rubidiu $Rb_3[WF_8]$ [214].

S-au putut obţine şi săruri cu W(V) octacoordinat, în complecşi cationici de tribromo-pentaammino-wolfram(V):

$[WBr_3(RNH_2)_5]^{2\oplus}$: R = aril [2398] şi $[WBr_3(R_3N)_5]^{2\oplus}$: R = aril [2399].

4.6.3.4. Octacoordinanţa wolframului(VI). Se cunosc oxizi micşti ai wolframului care au reţeaua de tip CaF_2, cum sînt:

Ln_2WO_6 : Ln = lantanid [380]

$MLn_4Mo_2WO_{16}$: M = Ca, Cd; Ln = La, Pr, Nd, Sm-Yb, Y [932];
M = Sr, Pb; Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu [932]

Alături de Mo, wolframul poate fi conţinut în acelaşi tip de reţea şi la alte compoziţii [931].

Faţă de oxigen wolframul (VI) este curent coordinat tetraedric sau octaedric. În structuri de $CaWO_4$, scheelită şi în reţele înrudite este tetraedric [329], iar în izo- şi heteropoliacizi, ca şi în structuri de tip piroclor [2461] este hexacoordinat octaedric. Totuşi, se pare că în unii oxizi micşti (wolframaţi de lantanide) de compoziţia $WO_3.3R_2O_3$: R = lantanid [216] ar exista o coordinare similară pentru wolfram, ca şi pentru uraniu, de *bipiramidă hexagonală încreţită*, sub 1000°C, iar peste această temperatură apare structura de CaF_2, cu goluri anionice.

Hexafluorura de wolfram are tendinţa de a adiţiona fie molecule neutre de piridină, de pildă, fie anioni $F^{\ominus}$ trecînd la coordinanţa 8:

$F_6W[py]_2$ [2972] şi $[WF_8]^{2\ominus}$ [214, 723, 1263, 1264].

S-au putut obţine săruri de sodiu, de potasiu şi de nitrozil $M_2[WF_8]$, în care M = Na [298, 1543], K [723], NO [214, 237, 2656].

În aceşti compuşi ar fi de aşteptat ca simetria de octacoordinare a W(VI) să fie antiprismatică.

Hexaclorura de wolfram poate forma cu esterii metilic şi etilic ai acidului salicilic (nu şi cu acidul liber sau cu ester lactic, de pildă) complecşi probabil octacoordinaţi:

$Cl_4W[o\text{-}ROOCC_6H_4O]_2$, în care R = CH_3, C_2H_5 [1521].

Scanned with OKEN Scanner

Reacţii similare se petrec între WCl_6 şi amino-fenoli, acizi amino-benzoici, nitraniline, amide şi anilide [2396] formîndu-se complecşi printre care sînt probabil şi cu wolframul octacoordinat.

Wolframul hexavalent formează tetrakis-chelaţi numai cu anionul peroxidic, probabil coordinarea se face prin muchiile *m* ale *dodecaedrului* $[W(O_2)_4]^{2\ominus}$ [1185]. Acest anion se cunoaşte în următoarele săruri: $M^I_2[W(O_2)_4]\cdot nH_2O$, în care $M^I = Na$, $n = 1$ [2524]; $M^I = K$, $n = 0{,}5$ [1980, 2524]; $M^I = Rb$, $n = 3$ [2524] şi $M^{II}[WO_8]\cdot nH_2O$, $M^{II} = Ca$, $n = n$ [356, 357]; $M = Ba$, $n = 4$ [2524].

Sînt descrise două substanţe care după formulare pot fi concepute ca dihidroxi-triperoxo-wolframaţi(VI) sau diperoxo-di(hidroperoxo)-wolframaţi(IV): $Na_2H_2(WO_8)$ şi $Na_2H_2(WO_8)\cdot Na_4WO_8\cdot 7H_2O$ [1980].

Anionul tetrakis-peroxo-wolframat formează în soluţie complecşi cu acidul tartric în raport molar de 1 : 1 [465].

La temperatură ridicată trioxidul de wolfram se constituie în tetrameri ce conţin inele octaatomice [282] şi unii izo- şi heteropoliacizi conţin inele octaatomice similare.

Deşi wolframul la diverse etape de oxidare are coordinanţa variabilă, coordinanţa 6 este cea mai frecventă pentru W(IV) ca şi coordinanţa 4. Octacoordinanţa este proprie numai unor ciano-complecşi ai W(IV) şi W(V), iar pentru W(VI) unor halogeno-complecşi şi tetraperoxo-anionului său. La etapa de oxidare 2 este întîlnit în structuri stafilo-nucleare, de tip cuşcă, în care atomii de W sînt coordinaţi cu 8 + 1 vecini.

4.7. GRUPA VII B

4.7.1. MANGANUL

Valenţe: 2, 3, 4, (5), 6, 7

25 Mn

Coordinanţe: 4, (5), 6, (7), 8

Ca metal manganul prezintă 3 forme, toate cu o structură complexă. În acestea, atomii de Mn au N.C. mari şi sînt diferenţiaţi pînă la 4 tipuri de atomi, fapt ce se atribuie stărilor diferite de valenţă pe care acest element le poate asuma [3177]. Cea de-a treia formă, γ, conţine atomii cu coordinanţă de 8+4. Se pare că unele aliaje de mangan cu *metale tranziţionale* în raport atomic 1 : 1 sînt de tip *CsCl* [858]. Astfel sînt aliajele MnM în care M = V [748, 860, 1687], dar mai poate fi şi Au (distorsiune tetragonală) [2287], sau Zn, In [1889].

Reţele de tip *CsCl-ternar* au aliajele $Al_5Mn_3M_2$ în care M = Co [3035], Ni [3034], Cu [3033] şi Al_5MnFe [3032]; tipul Cu_2MnAl ca reţea de referinţă revine la:

M_2MnM' : M = Cu, M' = Al, Ga, In [2287]; M = Co, M' = Ga [1256] Si [1099], Ge, Sn [583]; M = Ni, M' = Ga, In [1256], Ge [583] Sn, Sb [2287]; M = Au, M' = Al [2216]; M = Pd, M' = Sb [1256, 2287]; M = Cu, M' = Sb [2216, 2287].

Aliajul Cu_2MnSn are această reţea numai la temperatură ridicată [2287].

Scanned with OKEN Scanner

Structuri cubice cu interior centrat dezordonate au aliajele : MnNi (temperatură înaltă), Mn_3Zn_2 și Mn_3Si [2287].

Rețeaua de tip $MoSi_2$ o au două aliaje cu aurul : $MnAu_2$ [1253] și Mn_2Au [2890].

Coordinare *antiprismatică pătratică* are manganul în rețeaua de tip $CuAl_2$: $MnSn_2$ [833] și asigură, în același tip de rețea, octacoordinanța borului în Mn_2B [1581, 2287], iar carbonului coordinarea antiprismatică pătratică îi revine într-o rețea de tip $Cr_{23}C_6$: $Mn_{23}C_6$ [3212].

O structură *cubică* este propusă pentru tetramerul alchil-tiotricarbonil-manganului, în care se realizează o structură de *cușcă* cu mangan hexacoordinat (fig. 223).

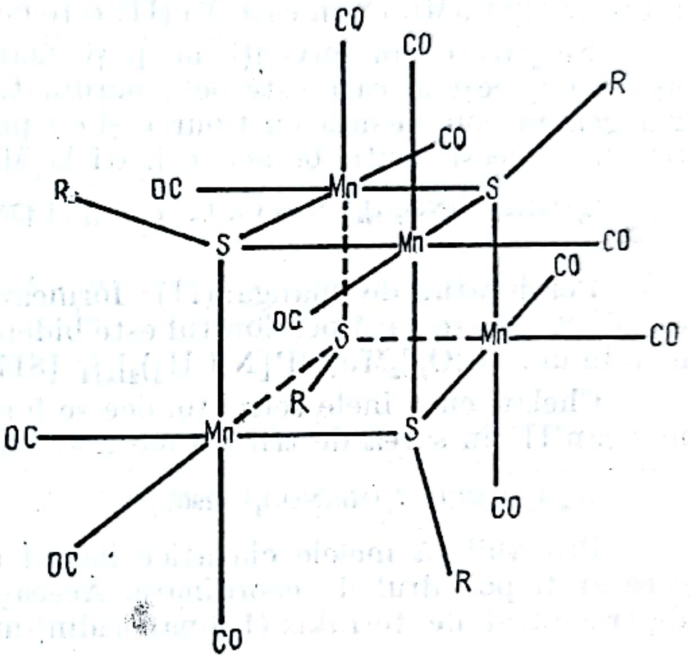


Fig. 223. —Structura $[R-SMn(CO)_3]_4$.
R=alchil [1498]

Octacoordinanța manganului(II). O rețea de tip CaF_2, are diuranatul(V) de mangan(II) : MnU_2O_6 [1558] care constituie pînă în prezent singurul exemplu de *coordinare cubică* pentru manganul(II).

Coordinarea *dodecaedrică* revine manganului(II) în structuri de granați :

$Mn_3M_2(EO_4)_3$: E = Si, M = Al [1204, 1354, 1355, 1988, 2915], Fe [677]; E = Ge, M = Fe [1767, 2015], Ga, Cr [2015]

$Mn_3Cu_2SiV_2O_{12}$ [1387]

$Mn_3LiMV_3O_{12}$: M = Cu, Co [1387]

S-au studiat substituțiile posibile în granatul de siliciu, aluminiu și mangan(II) cu ioni metalici [1204, 1386, 1388], sintezele urmărind utilizări în scop laser [3233], iar cristalochimia acestor compuși a urmărit rafinarea structurii [2174]. Exemple de soluții solide studiate sînt :

$Cd_xMn_{3-x}Al_2Ge_3O_{12}$	[1388, 1390]
$Mn_3Al_2Ge_xSi_{3-x}O_{12}$	[1388, 1390]
$Mn_3Fe_2Ge_xSi_{3-x}O_{12}$	[1388]

Scanned with OKEN Scanner

Mn(II) poate fi conținut în proporții nestoechiometrice și în alți granați ocupînd pozițiile dodecaedrice [1062, 2017, 2928] ca și în unele tipuri de azbest [2635], în care ocupă parțial pozițiile calciului.

Octacoordinanță pentru mangan(II) se mai întîlnește pentru compuși nestoechiometrici în rețele de tip *piroclor*, sau de niobați-tantalați și de telurați :

$(Ca,Na_2,Pb,Fe,Mn)[Sb_2O_7]$ [2921]

$(Fe,Mn)[(Nb,Ta)O_6]$ [43, 2922]

$(Mn,Ca,Zn)[Te_2O_5]$ [3105, 3106]

La 900° și 1000 kilobari hausmanita, Mn_3O_4, se transformă într-o rețea de tip $CaMn_2O_4$ în care Mn(II) este octacoordinat : $MnMn_2O_4$ [2471].

Se pare că în solvenți neapoși manganul(II) poate forma relativ ușor complecși în care este octacoordinat. Astfel, s-au putut obține din halogenură complexată cu tiouree și cu piridină, respectiv derivații acesteia, complecși neutri octacoordinați la Mn(II) :

$L_2MnX_2[SC(NH_2)_2]_4$: X = Cl, Br, L = [py] [753], [4-H_3C—py], [4-H_2C=CH—py] [1222].

Percloratul de mangan(II) formează cu hexametil-fosfatriamidă un aduct în care dacă percloratul este bidentat, se asigură octacoordinanța metalului : $[ClO_4]_2Mn\{OP[N(CH_3)_2]_3\}_4$ [817].

Chelați cu 4 inele tetraatomice se formează în nitrato-complexul de mangan(II) în sarea de trifenil-metil-arsoniu :

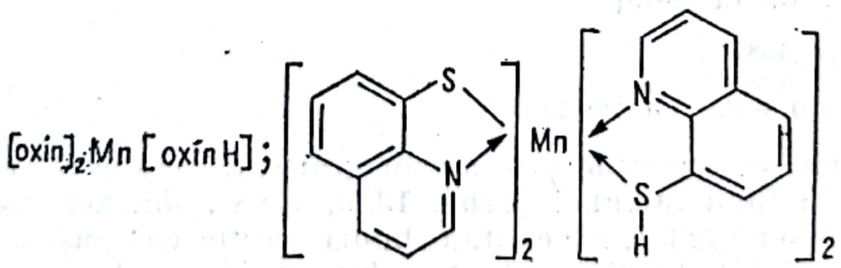
$[(C_6H_5)_3As(CH_3)]_2[Mn(NO_3)_4]$ [2907].

Probabil că inelele chelatice includ muchiile *m* ale dodecaedrului, care ar fi poliedrul de coordinare. Aceeași structură s-a *stabilit* pentru dipercloratul de tetrakis-(1,8-naftiridin)-mangan(II) :

$Mn(Nftd)_4(ClO_4)_2$ [2796]

În complexul cationic fiecare moleculă de ligand se fixează cu un atom de azot într-un vîr *A* și cu celălalt atom de azot într-un vîrf *B* al dodecaedrului de coordinare.

Chelați cu 4 inele pentaatomice s-ar forma cu oxina și tioxina dacă și cei doi moli de ligand suplimentar funcționează bidentat :

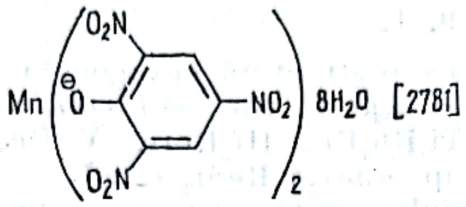


[196, 612]

Este interesant de remarcat că acizii etilen-diamino-tetraacetic și *trans*-1,2-diamino-ciclohexan-tetraacetic formează complecși cu simetrie dodecaedrică în care două din vîrfurile *A* ce ar ocupa 2 moli de H_2O se confundă într-unul singur întrucît numai un mol de apă se fixează în

acești complecși la mangan(II) asigurîndu-se heptacoordinanță [652, 1340, 2477].

Picratul de Mn(II) cristalizează cu 8 moli de apă :



$8H_2O$ [2781]

În acest hidrat octacoordinanța Mn(II) nu este exclusă.

Octacoordinanța manganului la etape superioare de oxidare este îndoielnică. Este posibil ca în ionul tetraiodato-manganat(III) [3124] să existe chelatizare iar simetria să fie cea dodecaedrică cu inelele închise după muchiile *m* ale acestuia.

S-a studiat structura cristalină a doi compuși similari, $Mn_2^{II}Mn^{III}(OH)_4AsO_4$ și $Mn_2^{II}Y^{III}(OH)_4AsO_4$ [2081], iar coordinanța Y s-a determinat a fi *antiprismatic pătratică*, ceea ce este probabil valabil și pentru Mn(III).

S-a evidențiat existența unui oxo-hidroxo-tetraiodato-manganat(IV) în care coordinanța metalului ar fi de 6, sau mai mare, dacă iodatul — cel puțin în parte — funcționează bidentat : $[Mn^{IV}(O)(OH)(IO_3)_4]^{3\ominus}$ [3124].

Octacoordinanța manganului este puțin întîlnită, și anume fie în rețele unde este forțat de simetrie să ocupe puncte de coordinanță 8, fie în complecși care se formează de preferință în solvenți neapoși.

4.7.2. TECHNEȚIUL

Valențe : 2, (3, 4), 5, 6, 7

43 Tc

Coordinanțe : 4—9, 12

În stare metalică, technețiul este hexagonal compact [3177]. Aliaje de tip *CsCl* ale technețiului sînt următoarele : TiTc și TaTc [860], iar de tip $MoSi_2$ este Tc_2Al [749]. Structură cubică de tip *CsCl* au probabil combinațiile cu caracter interstițial ale acestui element cu unele elemente din grupa VI A în raport atomic 1 : 1 ; TcX : X = S, Se, Te [1261].

Pentaclorura de technețiu poate coordina doi moli de *o*-fenilen-bis-(dimetil-arsina) formînd probabil cationi dodecaedrici, inelele chelatice formîndu-se după muchiile *a* ale dodecaedrului : $[Cl_4Tc(diars)_2]Cl$ [945, 946].

Technețiul hexavalent poate forma anioni complecși octacoordinați cu hidrură și cu fluorură ca liganzi : $[TcH_8]^{2\ominus}$ [1619] și $[TcF_8]^{2\ominus}$ [215, 1366, 2656].

Octafluoro-technetatul s-a izolat ca sare de dinitrozil, $(NO)_2[TcF_8]$.

Deși puține, datele experimentale arată că technețiul este un element mult mai potrivit pentru octacoordinanță decît manganul, asemănîndu-se mult cu reniul.

4.7.3. RENIUL

Valențe: (1), 2, 3, 4, 5, 6, 7

75 Re

Coordinanțe: 4—9, 12

Ca metal, reniul are o structură hexagonal-compactă [3177].

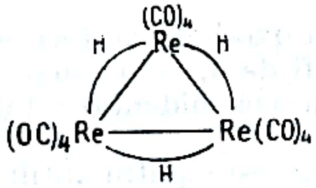
Se cunosc cîteva aliaje de tip *CsCl-ternar*: $Ti_5Re_2Ir_3$, Ti_5Re_4Pd, $Ti_{50}Re_{47}Pt_3$, Ti_5Re_4Au, Ti_5Rh_4Re, Hf_2ReIr, $V_{10}Re_9Rh$, V_5Re_4Ir [862], iar disiliciura este de tip *$MoSi_2$*: $ReSi_2$ [2287].

Despre chimia reniului există o lucrare cu 287 referințe [944].

În stări de oxidare joase reniul cunoaște compuși cu caracter interstițial sau molecular. Compuși interstițiali cu structură probabilă de *CsCl* sînt: ReX: X = S, Se, Te, As, Sb [1261].

Coordinanță 8+2 are reniul în disiliciură (v. p. 135), $ReSi_2$ [3273], iar în diborură, reniul, este anturat de 8 atomi de bor după o *prismă rombică* (două prisme trigonale alipite): ReB_2 [2355].

Un compus molecular al reniului în care acest element apare octacoordinat este trimerul hidruro-tetracarbonilului de Re(I):



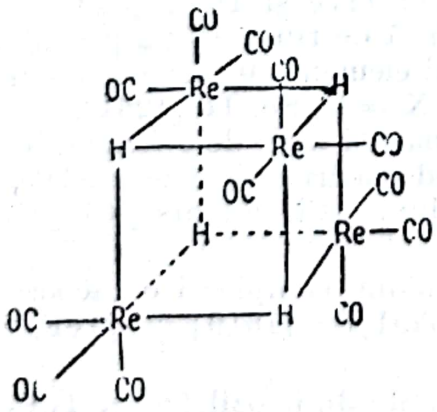
[1398, 2821]

în care, precum se vede, fiecare Re este vecin cu alți doi atomi metalici doi atomi de H și 4 CO.

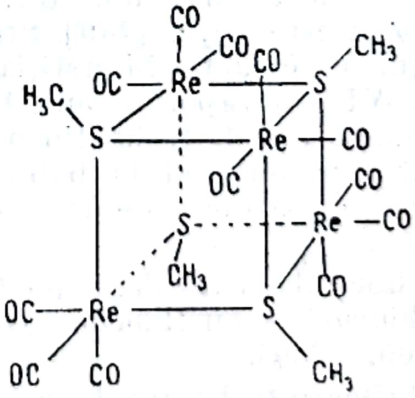
În anionul carboranului cu tricarbonilo-reniu: $[B_9C_2H_{11}Re(CO)_3]^{\ominus}$ [3300], atomul de reniu completează cel de-al 12-lea vîrf al icosaedrului fiind legat de cei 3 CO și de pentagonul alcătuit de 2 C și 3 B, realizînd o coordinanță de 5+3 = 8, într-o structură de tip cușcă.

Compuși de tip cușcă se mai cunosc și cu alte numere de coordinație pentru reniu [2115].

Tris-carbonilii de hidruro-reniu și de metil-tio-reniu tetrameri sînt probabil de tip cuban (tetraedru tetrapiramidat):



[2596]



[1963]

Octacoordinanța reniului(III): Se regăsește în sarea triargentică a acidului nitrozil-heptaciano-renatului(III), $Ag_3[Re(CN)_7(NO)]$ [670, 671], ca și în sarea de tripotasiu [671].

Anionul de octaciano-renat(IV) $[Re(CN)_8]^{4\ominus}$ [2315] a fost discutat din punctul de vedere al teoriei cîmpului liganzilor. S-au putut obține săruri ale tetrahidroxo-tetraciano-renatului(IV): $[Re(CN)_4(OH)_4]^{4\ominus}$ [669] care pune bineînțeles, problema structurii *tetra-hidroxo* sau *dioxo-* ca și în cazul Mo și W (v. p. 514, 515, 523).

Octacoordinanța reniului(V). Octaciano-renatul(V) este obiectul mai multor lucrări: $[Re(CN)_8]^{3\ominus}$ [670, 671, 1808, 2315] dar asupra simetriei acestui anion nu există încă date certe.

Pentahidrura de reniu formează aducți cu fosfina ca de pildă cu 3 moli de etil-difenil-fosfină și trifenil-fosfină, realizîndu-se coordinanța 8:

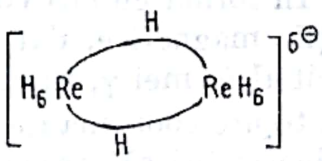
$H_5Re[PR_2R']_3$: R = C_6H_5, R' = C_2H_5 și R = R' = C_6H_5 [579, 1864].

Penta-halogenurile de reniu formează aducți cu *o*-fenilen-bis-(dimetilarsină), probabil dodecaedrici, patru atomi de halogen ocupînd punctele *B*, ale poliedrului iar punctele *A*, doi moli de ligand bidentat, care închid muchiile *a* în două inele chelatice iar cel de-al 5-lea halogen, ionizat, se situează în afara complexului:

$[X_4Re(diars)_2]X$: X = Cl [945, 946, 947, 2499], Br [945, 946].

Octacoordinanța reniului(VI). Sînt deosebit de interesanți complecșii reniului cu anionul de hidrură, $H^{\ominus}$. Printre aceștia se numără și octahidruro-renatul dipotasic K_2ReH_8 [1093, 1196, 1619, 1620] despre care se știe că are anionul $ReH_8^{2\ominus}$ mononuclear.

Dimerul $K_6[Re_2H_{14}].6H_2O$ [1092] conține probabil anionul format prin două legături tricentrice Re—H—Re, prin care se asigură metalului coordinanța 8:



Forma de coordinare nu se cunoaște cu certitudine la acești hidruro-complecși. Octafluoro-complecșii reniului însă au fost determinați a conține anionul: $[ReF_8]^{2\ominus}$ [1431, 1650, 1651, 2168], *antiprismatic* (D_{4d}). Se cunosc sărurile de sodiu, potasiu, rubidiu, cesiu și nitrozil: $M_2[ReF_8]$: M = Na, Rb, Cs [1432, 2168, 2169], K [1432, 1650, 1651, 2168, 2169], NO [214, 215, 237, 1366, 2656].

Reniul hexavalent formează și cu anionul $CN^{\ominus}$ complecși octacoordinați, conținînd anionul $[Re(CN)_8]^{2\ominus}$ [670, 671, 1808], sarea de potasiu fiind cea studiată.

La etapa de oxidare 6 poate forma și tris-chelați *prismatici trigonali*, de pildă cu 4-metil-fenditiolul(1,2): $Re[SSC_6H_3—CH_3]_3$ [2888] care

este poliedrul de bază de la care derivă poliedrii cu N.C.=7 ,8 şi 9. De pildă coordinanţa 9 o are Re în $[ReH_9]^{2\ominus}$ cu geometria de *prismă trigonală tripiramidată* (v. p. 165).

Reniul(VII) cunoaşte următorii octafluoro-complecşi : $NOReF_8$ şi NO_2ReF_8[2731], în care anionul $ReF_8^{2\ominus}$ are simetria D_{4d} deci antiprismatic-pătratică.

4.8. GRUPA VIII B$_1$

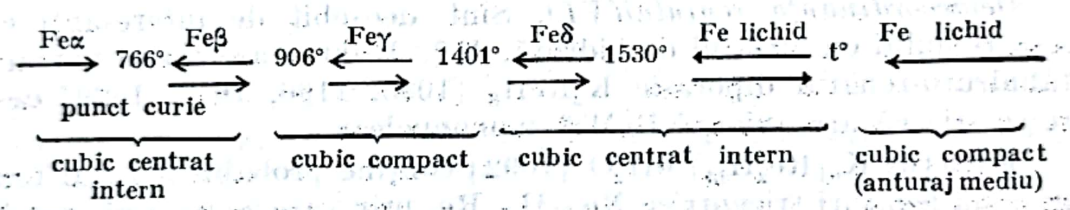
4.8.1. FIERUL

Valenţe : 2, 3, 6

26 Fe

Coordinanţe : 4—6, 7, 8, (12)

Fierul metalic este la temperatura ordinară *cubic cu interior centrat*. La ridicarea temperaturii trece în alte forme, după cum rezultă din schema următoare :



Cele două forme de fier, α şi β, sînt cristalografic aceleaşi, astfel că, de fapt, fierul este dimorf. În forma cubică compactă, Feγ, metalul este practic lipsit de proprietăţile magnetice, dar intervalul de temperatură pentru ele este mai larg decît al formei γ, fiind între 766 şi 1401°C [3184].

În stare lichidă, după topire coordinanţa medie este tot 8 pentru ca la temperaturi mai înalte densitatea să crească şi N.C. să se admită a fi iar 12 [946, 965].

Structura fierului δ o au şi unele aliaje de fier cu un conţinut de 2—5% atomi de următoarele elemente : Al, Si, V, Cr şi Mo [965]. Aceeaşi structură o are şi aliajul natural sau sintetic de Fe cu puţin Ni [2920].

Reţeaua de *CsCl* o au unele aliaje ale fierului cu un al doilea metal în raport atomic 1 : 1 ; FeM : M = Al [3181], Ti [818, 858, 860], V [858, 860], Co [1887].

Aliajul Fe_3Al [494, 2287] poate exista în două forme cristalografice după cum reţeaua este ordonată sau dezordonată în privinţa poziţiilor atomilor de aluminiu (fig. 224). Aceeaşi structură o are şi Fe_3Si [2287] înrudită cu reţeaua de tip *NaTl*.

Aliajele şi cu mai puţin de 25% atomi de aluminiu au o structură de *CsCl* în care predomină aceea cubică cu interior centrat. S-au făcut determinări de structură la un conţinut atomic de 5, 10, 15 şi 20% [3076].

Aliaje de tip *CsCl-ternar* sînt Hf_2FeNi [862] şi Al_5MnFe [3032], iar de tip Cu_2MnAl este aliajul Cu_2FeSn [2287], forma de temperatură înaltă.

Alte aliaje au reţeaua cubică cu interior centrat ca şi *fazele* γ, ca de pildă : FeZn [1889] şi Fe_3Zn_{10} [860] iar o reţea de tip CaF_2, distorsionată revine disiliciurii β-$FeSi_2$ [852].

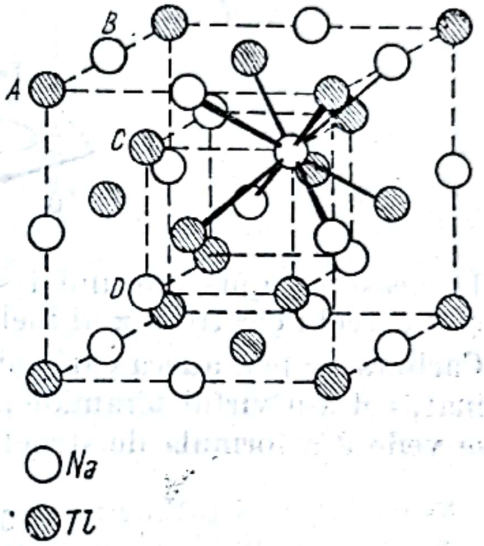


Fig. 224. — Fe_3Al ordonat : A = B = C = Fe, D = Al;
Fe_3Al dezordonat : A = B = Fe, C = = D = Fe sau Al.

Coordinare antiprismatică se asigură la carbon şi bor în aliajele de tip $Cr_{23}C_6$ următoare :

$(Cr,Fe)_{23}C_6$	[1010, 1212]
$Fe_{23}(C,B)_6$	[377]
$(Fe,Cr)_{23}(C,B)_6$	[377]

un exemplu de soluţie solidă fiind :

$(Fe_{0,76}Cr_{0,24})_{23}(C_{0,5}B_{0,5})_6$ [377];

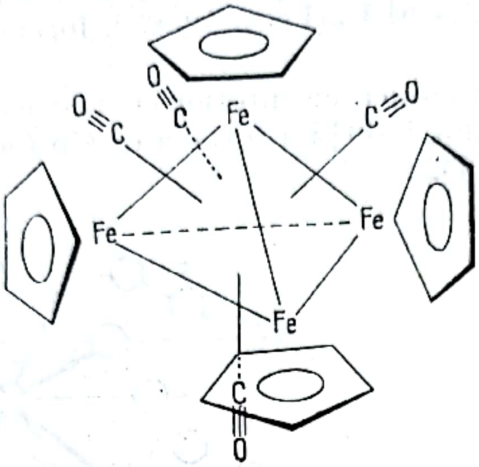
$Fe_{21}Mo_2C_6$ şi $Fe_{21}W_2C_6$ [3212].

Înrudit cu această structură este aliajul Fe_3W_3C [2287, 3213].

În aliajele de tip $CuAl_2$, fierul poate coordina *antiprismatic pătratic* borul : Fe_2B [1581, 2287], dar în aliajele cu germaniu : $FeGe_2$, şi staniu : $FeSn_2$, este conţinut *el* cu coordinare antiprismatic-pătratică [2287].

Cu borul, în raport atomic 1 :1 , se formează o reţea care a fost luată drept reţea de referinţă : FeB [1581, 2287] (v.p. 169).

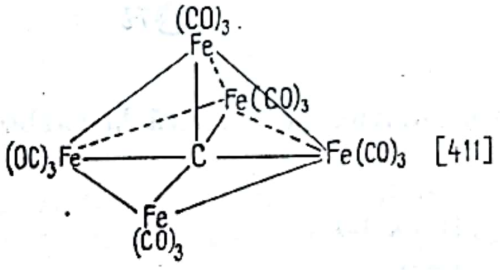
Printre compușii organo-metalici tetramerul carbonil-ciclopentadienil-fierului, $(C_5H_5FeCO)_4$, realizează o structură de tip cuşcă în formă de *tetraedru tetrapiramidat*:



[740,1592]

În acest compus, fierului i se poate atribui coordinanța 9 (3 Fe, 3 CO și 3 perechi electroni π ai inelului anionic ciclopentadienilic).

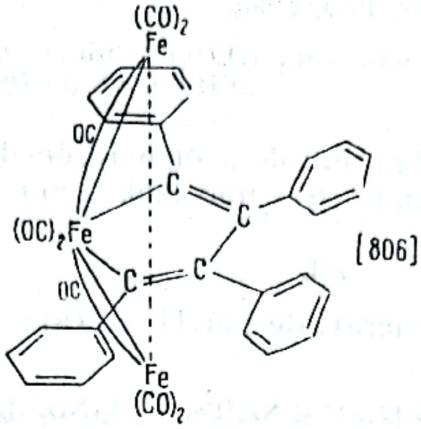
Carbura de pentadeca-carbonilo-pentafier are un atom de fier octacoordinat, cel din vîrful piramidei, căci are vecini 3 CO, 4 Fe, 1 C, după cum se vede din formula de structură



[411]

Printre numeroasele combinații de tip cuşcă pe care le poate forma fierul (vezi de pildă [2115]) se numără și unul cu fier octacoordinat legat de difenil-acetilenă sau tolan în compusul octacarbonilo-trifer-ditolan, de compoziția $(C_6H_5C_2C_6H_5)_2Fe_3(CO)_8$. În acest compus se realizează o structură de cuşcă în formă de bipiramidă pentagonală în care trei atomi de fier formează un lanț incluzînd cele două vîrfuri și un punct ecuatorial al poliedrului. Cele două molecule de tolan participă prin atomii de carbon acetilenici la completarea celor patru vîrfuri ale bipiramidei pentagonale. Structura spațială a complexului arată că atomii de carbon nu mai sînt acetilenici întrucît inelele fenilice fac unghiuri de circa 120° cu atomii de carbon din grupul C_2, aceștia fiind deci implicați în hibridizare de tip sp^2. Este sigur deci că cei doi moli de tolan se leagă între ei printr-o legătură σ, iar atomii de carbon marginali se leagă prin cîte o legătură σ de atomul de fier din planul ecuatorial.

Acest atom apare fără îndoială octacoordinat întrucît este vecin cu alţi 2 Fe, 2 CO de punte şi 2 CO marginali, după cum se vede din formula de structură, perspectivică :



[806]

Compusul acesta este de fapt un derivat al 1,2,3,4-tetrafenil-*endo*-butadienei care realizează două legături σ cu atomul de fier din mijlocul lanţului de 3 atomi asigurîndu-i coordinanţa 8. Atomii de fier marginali au 2 CO terminali, 1 CO de punte, 1 Fe şi 4 C ca vecini aşa că şi ei pot fi consideraţi octacoordinaţi. Cum însă legăturile acestor atomi se realizează prin *electronii* π, cei 4 C ocupă în fapt doar două puncte coordinative revenind atomilor de Fe N.C. = 6, coordinanţa 6 sau 8 este deci relativă, în funcţie de felul cum se defineşte, ca şi în cazul a numeroşi alţi compuşi.

Se cunoaşte şi un fier-carbonil al tetrasulfurii de tetraazot (tetramerul tionitrozilului) : $Fe(CO)N_4S_4$ [464], care, fiind polimer, ar putea conţine fierul octacoordinat.

Octacoordinanţa fierului(II). Dacă reţeaua unui compus impune octacoordinanţă, atunci Fe(II) ocupă astfel de puncte de coordinaţie. Astfel în *granaţi*, fierul(II) este coordinat uneori octaedric [1676], alteori *dodecaedric* :

$Fe_3Al_2(SiO_4)_3$ [677, 1988, 2915, 3233]

$(Mg,Fe)_3Al_2(Si_4)_3$ [1988]

În mulţi granaţi Fe(II) poate substitui alte metale bivalente din poziţii dodecaedrice [1062, 1386, 2175, 2928].

Fierul(II) octacoordinat se mai întîlneşte în unele minerale în care apare alături de alte elemente octacoordinate, ca de pildă :

piroclor $\begin{cases}(Ca,Na_2,Pb,Fe,Mn)(Sb_2O_7) & [2921]\\ (Ca,Na,Ce,K,Y,Th,U,Fe)[(Nb,Ta)_2O_7] & [2921]\end{cases}$

euxenite $\begin{cases}(Fe,Mn)[(Nb,Ta)_2O_6] & [43]\\ (Y,U,Fe,Ti)[Ti_2O_6] & [2922]\end{cases}$

Spre deosebire de wolframaţii altor metale bivalente, de tip scheelit, wolframatul de fier(II), wolframita, conţine fierul bivalent hexacoordinat : $FeWO_4$ [1744].

Percloratul de fier(II) complexează 4 moli de 1,8-naftiridină, dodecaedric, cu unul din atomii de azot în vîrful *A* şi cu altul în vîrful *B* al poliedrului :

$Fe(Nftd)_4(ClO_4)_2$ [632, 794, 1309, 2796].

Complecşii cu liganzi micşti sînt : $(H_2O)_4Fe(Nftd)_2(ClO_4)_2 \cdot H_2O$ şi $[(CH_3-C\equiv N)_4Fe(Nftd)_2]^{2\oplus}$ [794].

În aceşti complecşi atomii de azot heterociclici ocupă vîrfurile *B* ale dodecaedrului de coordinare. S-a mai izolat complexul :

$(CH_3)_2Fe(Nftd)_3(ClO_4)_2$ [794].

S-au putut obţine picraţi de fier(II) în care octacoordinanţa fierului bivalent nu este exclusă :

$Fe[OC_6H_2(NO_2)_3]_2 \cdot 8H_2O$ [2781] şi $Na_6\{Fe[OC_6H_2(NO_2)_3]_3\} \cdot 12H_2O$ [2119].

Octacoordinanţa fierului(III). Trioxidul de difer(III) se poate include în oxizi de lantanide sau de metale tetravalente, ca soluţii solide care au reţeaua de tip CaF_2 [2910]):

În granaţi, fierul(III) poate ocupa numai poziţii tetraedrice sau octaedrice (v. de pildă [554, 1388, 1390, 1676]).

Dacă există într-un granat atît Fe(II) cît şi Fe(III), atunci Fe(II) ocupă poziţiile dodecaedrice [2174, 2175]. Un exemplu îl constituie un granat natural de compoziţie [2175] :

$(Mg_{0,875}Fe_{0,089}Ca_{0,030})_{3,006}(Al_{0,670}Cr_{0,286}Fe_{0,044})_{2,000}(Si_{0,996}Al_{0,004})_{3,000}O_{12}$

În condiţii deosebite, fierul trivalent formează tetranitrato-complecşi în care probabil inelele chelatice tetraatomice includ muchiile *m* ale dodecaedrului de coordinare, în săruri ca acelea de nitrozil, nitroniu, cesiu, monoetil- pînă la tetraetil-amoniu sau dinitrato-tetrakis-(trifenil-fosfino)fier(III), de formulă generală :
$R[Fe(NO_3)_4]$: R=NO [15, 21], NO_2 [15], Cs, $C_2H_5NH_3$, $(C_2H_5)_2NH_2$, $(C_2H_5)_3NH$, $(C_2H_5)_4N$ [16], $As(C_6H_5)_4$ [1810], şi $\{[(C_6H_5)_3P]_4Fe(NO_3)_2\}\{[Fe(NO_3)_4]\}$ [2143].

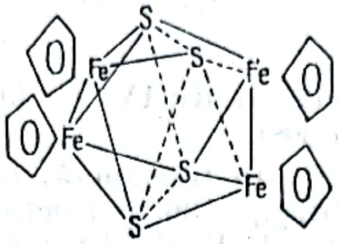
În soluţii concentrate de hidroxid de sodiu s-a putut izola octahidroxo-feratul(III) pentasodic : $Na_5[Fe(OH)_8]$ [2659].

Deşi heptacoordinaţi, complecşii fierului cu acidul etilendiaminotetraacetic şi cu acidul *trans*-1,2-diamino-ciclohexan tetraacetic sînt înrudiţi cu coordinarea *dodecaedrică* întrucît două puncte vecine *A* ale acestuia şi cele 4 puncte de coordinare *B* sînt ocupate de cele 6 puncte de chelatizare ale ligandului iar o moleculă de apă ocupă un punct de coordinare între celelalte două vîrfuri *A* ale poliedrului, la mijlocul muchiei *a* a acestuia [652, 1340, 2477].

Este de remarcat că un precipitat proaspăt de hidroxid feric se dizolvă în *oze*, polioze şi în polioli, ca *etilenglicolul* formînd complecşi solubili printre care s-ar putea găsi şi specii de complecşi octacoordinaţi [2125].

Sînt interesanţi compuşii de tip cuşcă derivaţi de la fierul trivalent. Astfel sulfura de ciclopentadienil-fier este tetrameră, $(C_5H_5FeS)_4$, realizînd un compus de tip cuşcă de simetrie $\bar{4}2m$ (D_{2d}) descrisă ca tetraedru

tetrapiramidat, în realitate mai degrabă *dodecaedru* trigonal



[740,2682,3131]

Punctele *A* ale dodecaedrului sînt ocupate de atomii de Fe iar punctele *B* de cei de sulf.

Din cele arătate rezultă că fierul în compuşi prezintă octacoordinanţă numai în condiţii deosebite de structură cristalină sau de mediu, în care se pot forma astfel de complecşi, numărul acestora însă este foarte mic.

4.8.2. RUTENIUL

Valenţe: (0), 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8

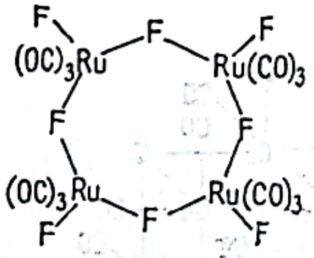
44 Ru

Coordinanţe: 4—6, 8, 12

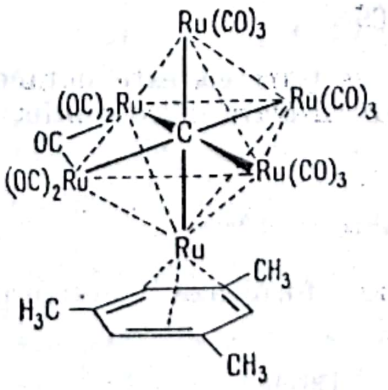
Ca metal, ruteniul este hexagonal compact, dar se cunosc cîteva aliaje binare ale lui, în raport atomic 1 : 1, care au structură de *CsCl*: RuM : M = Sc, Lu [860], Ti, Zr, Hf [858, 860], V [858, 2287], Nb [858] şi $M_{60}Ru_{40}$: M = Nb, Ta [862].

Simetria cubică de coordinare a ruteniului prevăzută pentru compuşi octacoordinaţi ai acestuia [2307] se limitează numai la astfel de aliaje.

Difluorura de ruteniu(II) formează cu oxidul de carbon un triscarbonil-tetramer [2284] probabil ciclic cu ruteniu hexacoordinat octaedric:



O structură de cuşcă are aductul mezitilenic al carburii de tetradecacarbonil-hexaruteniu, $Ru_6C(CO)_{14}C_6H_3(CH_3)_3$ [1936], în care fiecare atom de ruteniu este octacoordinat



Un oxalato-complex al ruteniului(III) ce coordinează apă și piridină, ar putea conține generatorul octacoordinat :

$\{[py]_2Ru[OH_2]_2[C_2O_4]_2\}K$ [575].

Se cunoaște un tetrakis-chelat al Ru(IV) cu monotiodibenzoil-metan [3046], ca și Os(IV) (v. mai jos).

Pentafluorura de ruteniu(V) este tetrameră, ciclică cu 8 atomi, și cu ruteniul hexacoordinat : $(RuF_5)_4$ [1365] și octafluoro-rutenatul(VI) de dipotasiu, probabil antiprismatic, K_2RuF_8 [145], ceea ce denotă caracterul excepțional al octacoordinanței acestui element.

4.8.3. OSMIUL

Valențe : 0—8

76 Os

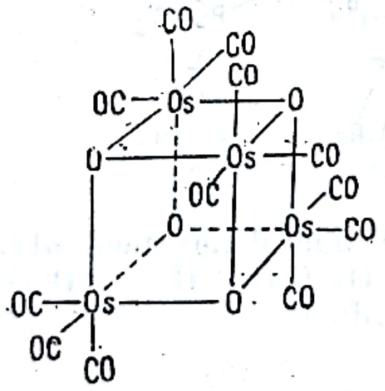
Coordinanțe : 4—8, 12

Deși hexagonal compact, ca și ruteniul, în stare elementară, totuși în cîteva aliaje binare ale sale în raport atomic 1 :1, este octacoordinat în structură de *CsCl*, OsM : M = Ti, Zr, Hf [858], V [858, 860].

Un aliaj al osmiului cu niobiul are rețea de tip Cr_3Si : Nb_3Os [1949].

Despre osmiu și compușii săi se ocupă o lucrare de ansamblu cu 111 referințe [1187]. Geometria cubică de coordinare prevăzută pentru compuși [2307] este valabilă numai în aliajele de tip *CsCl*.

Se cunoaște un tetramer al tricarbonilului oxidului de osmiu(II), de tip cușcă cubică, $Os_4O_4(CO)_{12}$ [427], care conține osmiul coordinat octaedric :



[427, 2184]

Osmiul tetravalent se pare că este octacoordinat în tris-(trifenil-fosfino)-carbonilo-dideutero-hidruro-cloro-osmiu, un produs intermediar nestabil :

$(OC)(H)(Cl)(D)_2Os[P(C_6H_5)_3]_3$ [3054].

Un tetrakis-chelat formează monotio-dibenzoil-metanul cu osmiul(IV) :

$Os[C_6H_5CSCHCOC_6H_5]_4$ [3046]

Pentafluorura de osmiu(IV) este tetrameră cu un ciclu octaatomic prin punți de fluor ce nu se leagă liniar : $(OsF_5)_4$ [1365].

Hexahidrura de osmiu(VI) formează un aduct cu doi moli de dimetil-fenil-fosfină și Os este probabil octacoordinat :

$H_6Os[P(CH_3)_2(C_6H_5)]_2$ [820].

Osmiul hexavalent se pare că poate forma la temperaturi sub —30°C un octafluoro-complex, $(NO)_2[OsF_8]$ [2656], care se descompune peste această temperatură în NOF și $(NO)[OsF_7]$ [237, 1366, 2565] cu osmiul heptacoordinat.

În ce privește *octacoordinanța osmiului octavalent* există discuții cu privire la existența octafluorurii de osmiu(VIII), OsF_8 [409], considerată de unii autori a fi în realitate hexafluorură, OsF_6 [3142], dar unele rezultate ale măsurătorilor de rezonanță electronică de spin pledează pentru existența compusului OsF_8 [1105] deși se cunoaște bine *heptafluorura sa*.

Se pare că la configurația d^0 a Os(VIII) să fie puțin probabilă octacoordinanța osmiului, căci și la elementele cu numerele de ordine precedente octacoordinanța este atinsă ușor dacă există unul sau doi electroni pe substratul *d*.

Din cele arătate rezultă că osmiul este octacoordinat într-un număr de compuși extrem de mic.

4.9. GRUPA VIII B_2

4.9.1. COBALTUL

Valențe : (0), 2, 3

27 Co

Coordinanțe : (2), 4, (5), **6**, 8, 12

În stare metalică cobaltul cunoaște numai structurile compacte, cubică și hexagonală [3177]. Există cîteva aliaje binare de tip *CsCl* în care raportul atomic este 1 : 1 :

CoM : M = Be, Sc [860] Al [3181] Ti, Zr, Hf [858, 860], Fe [1887].

Aliaje ternare ale cobaltului de tip *CsCl* (Cu_2MnAl) sînt :

Co_2MM' : M = Ti, Zr, Hf, Nb, M' = Al [1912], Sn [1480];

M = Nb M' = Al [1912]; M = Ta, M' = Al, Ga [1912];

M = Mn, M' = Ga [1256], Si [1099], Ge, Sn [583]

Înrudite cu această rețea sînt și aliajele $Co_2Mn_3Al_5$ [3035], $Co_3Al_3Si_4$ [860] și $Co_{13}V_3Si_5$ [1099].

Disiliciura de cobalt, $CoSi_2$ [1890, 2498], este de tip CaF_2 ca și un aliaj ternar (de tip Mg_2As) : NbCoSn [1480].

În rețeaua de tip $CuAl_2$ cobaltul se poate dispune în unele aliaje după pozițiile cuprului și în altele după cele ale aluminiului :

CoM_2 : M = Sc [41], Zr [1598, 2158], Ta [2703, 2671], Sn [833], Co_2B [1581, 2287].

O rețea ce face trecerea de la tipul *$CuAl_2$* la fazele Laves o are aliajul $Zr_4Co_4Ge_7$ [1479].

Un alt aliaj are un aranjament *antiprismatic+1*, Co_2Al_9 [3181], după cum rezultă din figura 225 :

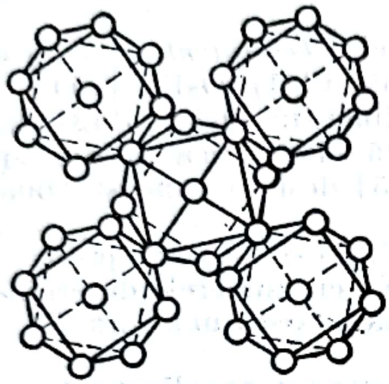
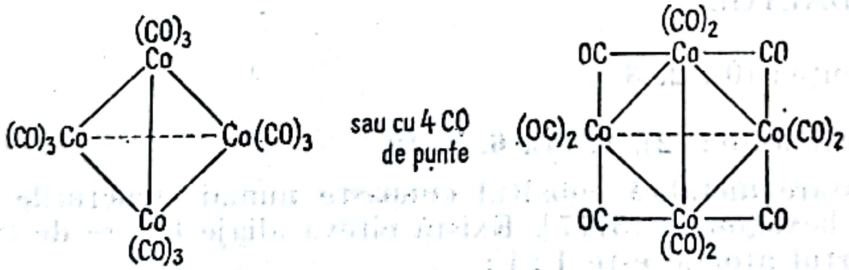


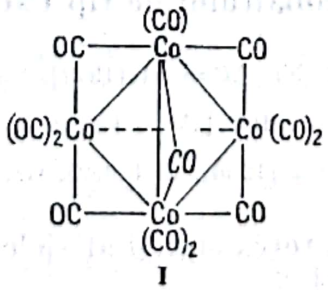
Fig. 225. — Nonacoordinanța Co în Co_2Al_9 (antiprismatic+1) [3181] (cerculețele reprezintă atomii de Al).

La N.C. = 8 metalul este considerat că are legături dirijate în spațiu, chiar în stare lichidă [964].

Dodecacarbonilul de tetracobalt datorită nerigidității poate fi hexa- sau heptacoordinat [696]:



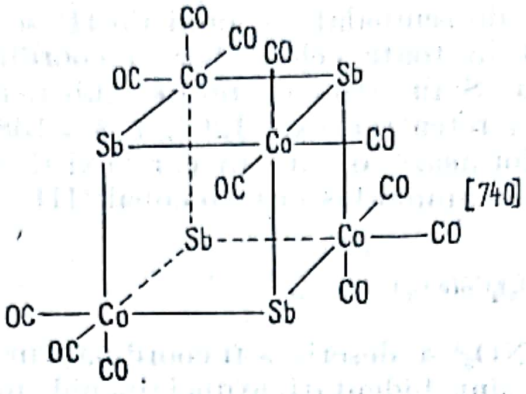
Octacoordinanța e posibilă cel puțin tranzitoriu dacă se mai implică o muchie a tetraedrului cuștii într-o punte de CO, atomul de Co



I

din partea de jos a formulei **I** devenind octacoordinat.

O cuşcă de tip cuban (tetraedru tetrapiramidat) formează tricarbonilul de cobalt cu stibiul în tetramerul molecular $Co_4(CO)_{12}Sb_4$ cu structura :



fiind primul exemplu de cuşcă de acest tip obţinut cu un element din-tr-o grupă principală. Fiecare unitate tetrameră are simetria D_{2d} — $\bar{4}2m$ dodecaedrică iar cristalul, T_d — $\bar{4}3m$ tetraedrică.

Se cunoaşte şi un polimer al unui compus de cobalt cu oxidul de carbon şi cu tetrasulfura de tetraazot, $Co_2(CO)N_4S_4$ [464].

Octacoordinanţa cobaltului(II). Cobaltul(II) poate coordina patru anioni de azotat formînd tetrakis-chelatul anionic în soluţie $[Co(NO_3)_4]^{2\ominus}$ [698, 2907].

Săruri izolate şi caracterizate sînt :

$M_2[Co(NO_3)_4]$: M = Na, K [943], $N(CH_3)_4$ [698], $As(C_6H_5)_4$ [276, 697, 830].

În tetranitrato-cobaltatul(II) de bis-tetrafenil-arsoniu s-a dovedit că anionul este dodecaedric, iar inelele chelatice tetraatomice se închid după muchiile *m* ale dodecaedrului [286, 697, 830].

Probabil că aceeaşi structură are anionul şi în sărurile

$[N(CH_3)_4]_2[Co(NO_3)_4]$ [698] şi $[CH_3As(C_6H_5)_3]_2[Co(NO_3)_4]$ [2907].

Azotatul de cobalt(II) poate forma aducţi cu tiouree sau cu un număr de moli de solvent în care N.C. ar putea fi 8, cel puţin în unele specii de ioni : $(NO_3)_2Co[SC(NH_2)_2]_4$ [2786] şi $(NO_3)_2Co(solvent)_n$: n = 4 şi 6 [1544].

Anionul trifluoroacetic se comportă asemănător cu cel azotic, formează tetrakis-chelaţi anionici, dodecaedrici în sarea cationului tetrafenil-arsoniu $[As(C_6H_5)_4]_2[Co(OOCCF_3)_4]$ [277, 697].

Anionii acizilor diclor- şi tricloracetic, formează chelaţi cu cobaltul(II) la care se adiţionează 4 moli de piridină :

$[py]_4Co[OOCCH_{3-n}Cl_n]_2$: n = 2 şi 3 [1885].

Percloratul de cobalt(II) formează cu 4 moli de naftiridină un complex cationic dodecaedric, fiecare mol de ligand fixînd unul din atomii de azot într-un vîrf *A* şi pe altul într-un vîrf *B* al dodecaedrului de coordinare $Co(Nftd)_4(ClO_4)_2$ [2796].

Scanned with OKEN Scanner

Se cunoaşte octapicrato-cobaltatul(II) hexasodic dodecahidratat, în care cobaltul nu este exclus a fi octacoordinat :

$Na_6\{Co[OC_6H_2(NO_2)_3]_8\} \cdot 12H_2O$ [2119].

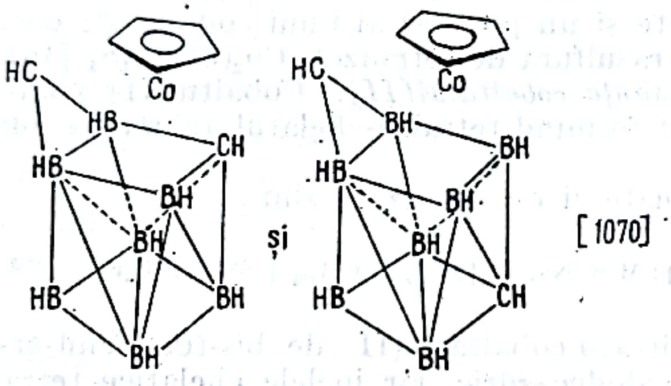
Este interesant de semnalat că ionul Co(II) se poate include în reţeaua de tip granat în toate cele 3 poziţii coordinative, în funcţie de partenerii din reţea. S-au studiat multe substituţii ale cobaltului în compuşi cu asemenea reţea (de ex. [1204, 1385, 1386, 2701]).

Cobaltul(III) formează o sare în care există anionul azotat acid şi cationul bis-etilendiamino-bis-nitrato-cobalt(III) probabil octacoordinat :

$[O_2NOHONO_2][(NO_3)_2Co(en)_2]$ [1043].

Cei doi anioni $NO_3^{\ominus}$ se descriu a fi coordinaţi în *trans* la cobaltul(III) octaedric, dar dacă sînt bidentaţi atunci închid muchiile *a* ale dodecaedrului.

Cobaltul(III) mai formează complecşi cu anionul ciclopentadienil şi carboranatul $B_7C_2H_9^{2\ominus}$ în care se poate considera octacoordinat



[1070]

Pe lîngă aceşti complecşi neutri se formează şi complecşi anionici de tipul $Co(B_7C_2H_9)_2^{\ominus}$ [1070], în care cobaltul(III) este vecin cu 10 atomi din cei doi anioni.

Oxidul de Co(III) poate forma soluţii solide cu oxizii de lantanide sau de metale tetravalente care au reţea de tip CaF_2 [2910].

Octacoordinanţa cobaltului constituie, ca şi la vecinul său de serie fierul, o situaţie deosebită, realizîndu-se numai în condiţii deosebite.

4.9.2. RODIUL

Valenţe : (0), 1—6

45 Rh

Coordinanţe : (2) 4—6, 8, 12

În stare elementară rodiul cunoaşte structura cubică compactă şi numai unele aliaje binare ale sale sînt de tip *CsCl* [858] ca de pildă RhM :

M = Sc, Lu [860], Gd [1205], Dy [862], Tm [860, 862],

singurul tip de compuşi cunoscuţi cu rodiu octacoordinat cubic. Aliajul TiRh [862] este deformat tetragonal. Aliaje de tip *CsCl*, de compoziţie mai

complexă, sînt : $Zr_{46}Rh_{54}$ și $Hf_{48}Rh_{52}$ [862], iar de tip *CsCl-ternar* sînt : Ti_5Rh_4M : M = Cr, Mo, W, Re [862], de asemenea $V_{10}Re_9Rh$ și $Ti_5Rh_3Nb_2$ [862].

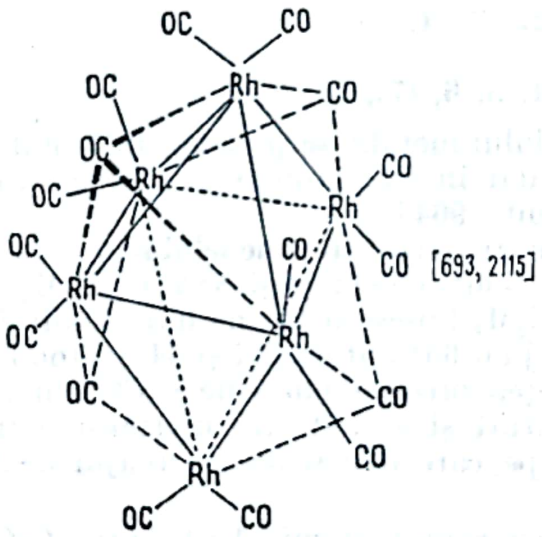
Un singur aliaj ternar a fost semnalat a fi cu structură de CaF_2 (MgMgAs) : NbRhSn [1480].

Aliaje de tip $CuAl_2$ sînt : $RhSn_2$ [1306, 2287] și $RhPb_2$ [2287], iar de tip Co_2Al_9 este : Rh_2Al_9 [883].

Coordinare dodecaedrică are rodiul într-un aliaj cu lantanul de tip *anti-*Th_3P_4 : La_4Rh_3 [2797, 3085] și într-un alt aliaj cu bismutul în care rețeaua este înrudită cu cea a granaților : Rh_3Bi_{12} [2360].

Un aliaj de bismut de compoziție 1 : 1, într-o rețea de arseniură de nichel, NiAs, deformată este RhBi [3182] și conține Bi cu N.C. = 12 și Rh octacoordinat.

Se cunoaște un compus al rodiului de tip cușcă, și anume hexadecacarbonilul hexarodiu : $Rh_6(CO)_{16}$ [693]. Cei 6 atomi de rodiu formează un octaedru și fiecare atom de Rh este legat, pe lîngă 4 vecini Rh, de 2 CO terminali și cîte 2 CO de punte ce se află pe normalele a 4 din fețele triunghiulare ale octaedrului, alternativ, astfel că fiecare din atomii de Rh sînt octacoordinați în formă de *prismă trigonală+2, de tip* $PuBr_3$:



Sînt interesante reacțiile de adiție pe care le dă rodiul(I) cu cubanul [551, 552] în compușii rezultați avînd coordinanța 2.

4.9.3. IRIDIUL

Valențe : 2—6

77 Ir

Coordinanțe : 2—6, 8, 12

Ca și rodiul, iridiul este în stare metalică cubic compact. Se pare că poate forma aliaje de tip *CsCl* [858] cu unele metale. Raportul atomic diferă însă de 1 : 1 de pildă : Ir_3Ge_7 și Ir_3Sn_7 [2287].

La raportul atomic 1 : 1 rețeaua de CsCl este deformată tetragonal, ca în aliajele : TiIr și VIr [862].

Se cunosc aliaje de iridiu de tip *CsCl-ternar*, cum sînt : $Ti_5Mo_3Ir_2$, $Ti_5Re_2Ir_3$, Hf_2ReIr și V_5Re_4Ir [862].

Fosfura de diiridiu are o rețea de *anti-*CaF_2 : Ir_2P [1890], iar o rețea de Co_2Al_9 are Ir_2Al_9 [883].

Se pare că ar putea exista tetrameri de tip cuban pentru compuși de iridiu(III) ca :

$[Cl_2(CO)IrCl]_4$, $[Cl(CO)_2IrO]_4$ și $[(CH_3)_2(CO)IrI]_4$ [2184].

S-au putut obține compuși în soluție și preparativ, care conțin anionul disulfito-tetracloro-iridic(III) care dacă ar avea coordinați cîte 2 atomi de oxigen din $SO_3^{2\ominus}$, ar fi octacoordinat $[(OSOO)_2IrCl_4]^{5\ominus}$ [1737] dar dacă se coordinează prin sulf, complexul este octaedric.

4.10. GRUPA VIII B_3

4.10.1. NICHELUL

Valențe : (0) 2, (3, 4, 6)

28 Ni

Coordinanțe : 4, 5, **6**, (7), 8, 12

Rețeaua nichelului metalic se prezintă în cele două forme compacte, cubic și hexagonal, dar în stare topită se pare că predomină octacoordinanța acestui element [964].

Se cunosc diferite aliaje ale nichelului de tip *CsCl*. Cu aluminiul formează mai multe tipuri de compuși NiAl și Ni_2M_3 : M = Al, In [3181].

În compușii Ni_2M_3 lipsesc o treime din atomii de Ni din rețeaua de tip CsCl. Un alt aliaj cu 66% atomi Ni și 34% atomi Al poate avea două structuri, una cu rețea predominantă de CsCl combinată cu rețeaua cubică cu interior centrat și alta de tip martensitic (rețeaua de tip Feα) dezordonat [2514], pe care o mai are și aliajul de fier cu puțin nichel [2920].

Aliaje binare cu raport atomic 1 : 1 de tip *CsCl* formează nichelul și cu alte metale, ca de pildă :

NiM : M = Be [860, 1887], Sc [860], Ti [858, 860, 1887], Au, Al [1887], Zn [1889, 2287], Cd, Ga [1889], In [199, 1889].

Este interesant că se formează și aliaje ternare cu structură de *CsCl*, cu unele metale, avînd compozițiile :

Ni_2MM' : M = Mg, M' = In [1911], Sn, Sb [2287]; M = Ti, M' = Zn [1303], Al [1303, 2287], In [1303, 1911], Sn [1303, 1480]; M = Zr, M' = Al [1303, 1912], Sn [1480]; M = Hf, Nb, M' = Al, Ga [1912], Sn [1480]; M = V, M' = Al [1076]; M = Ta, M' = Al, Ga [1812]; M = Mn, M' = Ga, In [1256], Ge [583], Sn, Sb [2287] și NiM_2M' : M = Hf, M' = Fe [862]; M = Cu, M' = Sn [2287]; $Cu_{45}Ni_{29}Sb_{26}$ [2287].

La temperatură înaltă are aceeași rețea și aliajul $Cu_2(Cr,Ni)Sn$ [2287] și tot la temperatură înaltă prezintă o rețea cubică cu interior

centrat dezordonată aliajul MnNi [2287], ca și aliajul $Ni_3(Al,Si)_7$ [860] la temperatură ordinară.

Un aliaj de tip *CsCl-ternar* este $Al_5Mn_3Ni_2$ [3034].

Se cunosc și cîteva aliaje de tip CaF_2 (MgMgAs):

NiMSn : M = Ti, Zr, Hf [1480]. Aliaje de tip $CuAl_2$ sînt:

Ni_2B [1581, 2287], Zr_2Ni [1599, 2179] și Hf_2Ni [1598].

Un aliaj de toriu este de tip AlB_2 : $ThNi_2$ [3179] și de tip *FeB* sînt aliajele : NiM : M = Th [2157, 2287], Y [238, 2157] Gd [153] Dy [153, 2157].

Octacoordinanța nichelului(II). Nichelul(II) poate fi inclus într-o rețea *granatică* în mici cantități în poziții *dodecaedrice* [1385, 1386], pe lîngă cele octaedrice pe care le poate ocupa, ca de pildă în compușii:

$[NaCa_2][Ni_2][As_3]O_{12}$ [2698]]

$[NiCa_2][LiNi][As_3]O_{12}$ [2698]

$[Ca_3][LiNi][As_3]O_{12}$ [2701]

$[LiCa_2][Ni_2][As_3]O_{12}$ [2701]

$[Li_{1-x}Ca_{2+x}][Li_xNi_{2-x}][As_3]O_{12}$ $x \cong 0,4$ [2701]

Este interesant de remarcat că în timp ce în soluțiile solide cu analogul de cobalt, acest metal schimbă poziții dodecaedrice cu litiul în sistemul cu nichel un astfel de schimb nu s-a observat [2701].

Se cunosc săruri de nichel în compoziția cărora este dimetil-sulfoxidul, în proporție de 8 moli:

$NiCl_2[OS(CH_3)_2]_8$ [1103] și $Ni(NO_3)_2[OS(CH_3)_2]_8$ [2942],

în care nu e sigur dacă anionul este și el sau nu implicat în legături directe cu cationul metalic. În acest caz nu toate moleculele de ligand sînt coordinate direct la nichel(II).

În complecșii percloratului de nichel(II) s-a putut arăta că perclo-ratul poate funcționa ca ligand bidentat și astfel să rezulte octacoordinanță pentru metal. Astfel de complecși se formează cu etilendiamină, N,N,N′-trimetil-etilen-diamină, 2,2′-bipiridil, 1,10-fenentrolină sau 8-amino-chinolină:

$[O_2ClOO]_2Ni[L]_2$: L = [en] [926], $[H_3CNHCH_2CH_2N(CH_3)_2]$ [2277], [dipy], [ophen] [8-H_2N−qu] [1266].

Complexul cu etilendiamină poate exista în două forme, una oranj care conține percloratul ionic, necoordinat la Ni (și deci acesta este tetracoordinat) și alta albastră, formulată mai sus [926]. Percloratul este legat mai slab, se pare, din care cauză probabil muchiile *a* ale dodecaedrului de coordinare sînt incluse în ciclurile chelatice iar liganzii cu azot implică cîte două muchii opuse *b* ale acestuia. Se cunosc și complecși similari în care percloratul este monodentat, revenind astfel nichelului coordinanța octaedrică [2277]. În chelații heterociclici s-a dovedit numai că percloratul este coordinat fără a fi cu certitudine bidentat [1266].

Tetrakis-chelatul percloratului de nichel(II) cu naftiridină nu conține perclorat coordinat la ionul central ci numai atomii de azot hetero-

ciclici de la fiecare ligand, unul în vîrful *A* iar celălalt în vîrful *B* al dodecaedrului de coordinaţie : $(ClO_4)_2Ni(Nftd)_4$ [350, 2796].

Formiatul de nichel adiţionează în anumite condiţii 4 moli de amoniac, 2 moli etilendiamină sau 2 moli propilendiamină(1,2) formînd chelaţi probabil octacoordinaţi la Ni(II) :

$(HCOO)_2Ni(NH_3)_4$, $[HCOO]_2Ni(en)_2$ şi $(HCOO)_2Ni(pn)_2$ [2147].

Dicloracetatul de nichel şi tricloracetatul de nichel s-au izolat cu cîte 4 moli piridină :

$[py]_4Ni[OOCCH_{3-n}Cl_n]_2$: n = 2 şi 3 [1855].

Bis-dibenzoil-metanato-nichelul(II) formează de asemenea un aduct cu 4 moli de γ-picolină, $(\gamma\text{-}H_3C{-}C_5H_4N)_4Ni(dbm)_2$ [1162].

Se cunoaşte un octapicrato-nichelat(II) de hexasodiu, dodecahidratat, în care nu este exclusă octacoordinanţa pentru Ni :

$Na_6\{Ni[OC_6H_2(NO_2)_3]_8\} \cdot 12H_2O$ [2119].

Nichelul la grade de oxidare mai mari, ca III (vezi de pildă[2845]), IV sau chiar VI, ca în hexafluorura de Ni, NiF_6 [2230], metalul este hexacoordinat octaedric în structurile cunoscute. La aceste grade de oxidare încă nu se cunosc compuşi octacoordinaţi.

După cum rezultă din datele existente, nichelul, în condiţii deosebite, ca înglobarea într-o reţea de o simetrie dată sau formarea de complecşi în solvenţă neapoşi îşi poate asumà coordinanţe mari, între care octacoordinanţa este relativ frecventă.

4.10.2. PALADIUL

Valenţe : 2, 4 (5, 6)

46 Pd

Coordinanţe : 3, 4, 6 (8), 12

Deşi în stare metalică paladiul este cubic compact [3177], totuşi se cunosc cîteva aliaje binare, cu raport atomic 1 : 1, de tip *CsCl* [858] ca de pildă : PdM : M = Li [957] Sc, Gd, Tm, Lu [860], Cu [860, 1887], Zn [1889].

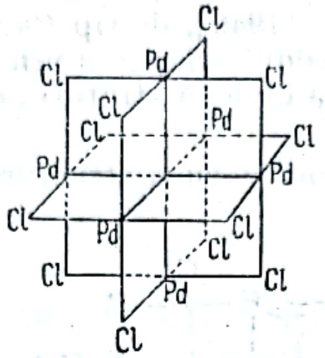
Reţea de *tip CsCl*, cu goluri în proporţie de o treime ce revin poziţiilor paladiului, are aliajul acestuia cu aluminiul, Pd_2Al_3 [3181], şi probabil aliajul cu cadmiu (dezordonat în formă β), iar cu galiu dă o reţea cubică cu interior centrat, dezordonată : $\beta\text{-}Pd_2Cd_3$ [1259, 2287], şi Pd_3Ga_7 [2287]. Reţea de *tip CsCl-ternar* are Ti_5Re_7Pd [862].

Reţeaua de *tip MgMgAs* (CaF_2) o are aliajul ZrPdSn [1480] şi de *tip* Cu_2MnAl, este Pd_2MnSb [1256].

S-au găsit cîteva aliaje ale paladiului cu reţea de *tip* $MoSi_2$: PdM_2 : M = Ti, Hf [2159], Zr [2159, 2894]; Pd_2M : M = Zr [1731, 2667], Hf [2156, 2667], iar alte aliaje au structură de *tip* $CuAl_2$: $PdSn_2$ [1306] şi $PdPb_2$ [2287]. În aliajul $PdSn_4$ [2672] cu reţeaua de tip $CuAl_2$ lipsesc atomii de paladiu din două în două straturi astfel că reţeaua devine ea însăşi stratificată.

Scanned with OKEN Scanner

Paladiul bivalent formează săruri în care există anionul tetranitrato-paladic(II): $Pd(NO_3)_4^{2\ominus}$ [908] ca de pildă ,$[Pd(NO_3)_4]K_2$ [909] cu metalul probabil coordinat dodecaedric, inelele tetraatomice închizîndu-se după muchiile *m* ale poliedrului. Hexamerul clorurii de paladiu(II) este un compus de tip cuşcă în care atomii de paladiu cu 4 vecini Cl şi alţi 4 atomi de paladiu realizează octacoordinanţă:



[2625]

Precum se vede, structura este aceeaşi cu a ionilor „stafilo-nucleari" de niobiu şi tantal (vezi p. 498, fig. 219 a).

Este interesant că în stare de polimer, în reţea, $PdCl_2$ este planar anturat de 4 atomi de clor şi de alţii 4, mai distanţaţi care descriu în jurul metalului o *prismă rombică* [3173].

Un oxid mixt cu cromul(II) conţine cromul octaedric şi paladiul coordinat *bipiramidal-hexagonal*: $PdCrO_2$ [2736].

S-a preparat tetrakis-chelatul paladiului cu 1,8-naftiridină ca perclorat, $Pd(Ntfd)_4(ClO_4)_2$ [350], în care metalul este coordinat probabil dodecaedric, inelele chelatice formîndu-se după muchiile *m* ale acestuia.

Paladiul tetravalent formează un azotat, $Pd(NO_3)_4$ [16], în care nu se poate preciza prin datele disponibile ale spectrelor IR dacă trebuie considerat tetracoordinat sau octacoordinat. Este un caz de ambiguitate similar şi altor structuri (vezi Th, p. 416) în care probabil muchiile *m* ale dodecaedrului de coordinare sînt mult „întinse" astfel că punctele *A* sînt relativ depărtate de metal, rezultînd o formă mult alungită pentru poliedrul de coordinare.

4.10.3. PLATINUL

Valenţe: 2, 4, (5), 6

78 Pt

Coordinanţe: 4, 6, (8), 12

Platinul metalic are structura cubică compactă [3177]. Se pare că în unele din aliajele sale binare, în raport atomic 1 : 1 există *structură de CsCl* [858].

Aşa sînt PtM: M = Sc [860], Zn, Cd [1889] dar acestea au adesea un aranjament dezordonat în cadrul reţelei cubice ca şi aliajele Pt_3Ga_7 şi Pt_3In_7 [2287].

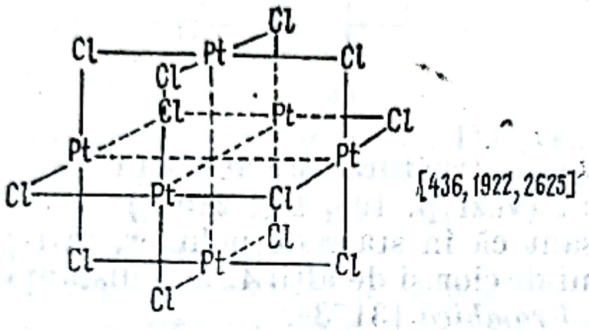
Reţea de tip *CsCl-ternar* are aliajul $Ti_{50}Re_{47}Pt_3$ [862].

În aliajul de tip *CsCl*, Pt_2Ga_3 [3181], o treime din pozițiile platinului în rețea sînt neocupate. Unele aliaje ale platinului au structură de CaF_2 : PtM_2 : M = Al [882, 1890, 3181], Ga, Sn [1890].

O altă compoziție a aliajului cu aluminiul prezintă înrudire structurală cu $PtAl_2$, Pt_8Al_{21} [882], în care atomii de Pt au un anturaj *cubic deformat* +2.

Se cunosc și cîteva aliaje de alte tipuri ce implică coordinanța 8, cum sînt : de *tip* Cr_3Si, Pt_3Ti [1949], de tip $CuAl_2$, $PtTl_2$ [2666], $PtSn_4$ [2672] $PtPb_4$ [2550]; (în cele două aliaje din urmă platinul ocupă golurile antiprismatice numai din două în două straturi), de *tip FeB* GdPt și DyPt [153].

Platinul bivalent are clorura cu o structură stafilo-nucleară, hexameră de tip cușcă :



Cu anionul sulfit platinul(II) formează anionul complex tetrasulfito-platinat(II) în care metalul este ori tetracoordinat prin atomii de sulf sau prin cîte un atom de oxigen, ori octacoordinat chelatic, sulfitul funcționînd bidentat : $[Pt(SO_3)_4]^{6\ominus}$ [1842].

Un oxid mixt de platin(II) și cobalt(II) conține cobaltul coordinat octaedric și platinul octacoordinat după o bipiramidă hexagonală : $PtCoO_2$ [2736].

Tetraoxidul de triplatin Pt_3O_4 [1038] poate fi considerat un platinat(IV) de diplatin(II), $PtO_2.2PtO$. Structura acestui oxid este cubică de tip CsCl cu golurile cationice libere în proporție de 3 : 4. Din această cauză toți atomii de platin sînt cristalografic echivalenți fiind cu toții octacoordinați cubic, atomilor de oxigen revenindu-le aceeași simetrie de coordinare, lipsind două din vîrfurile cubului, deci cu o coordinanță efectivă de 6, așa cum se exprimă aceasta și în formula de coordinație $Pt_3^{[8]}O_4^{[6]}$.

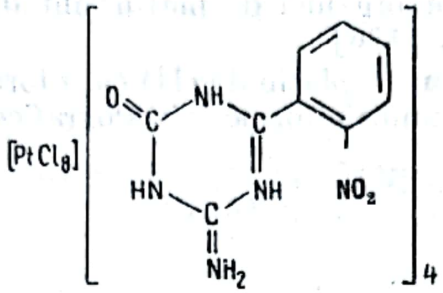
Octacoordinanța platinului tetravalent în compuși nu este încă sigur stabilită. S-au adus argumente că platinul(IV) avînd 6 electroni 5*d*, există disponibili numai 2 orbitali *d* care pot funcționa ca acceptori în legături coordinative alături de orbitalii 6*s* și 6*p*, asigurîndu-se maximum hexacoordinanță. Cum însă se cunosc complecși hexacoordinați de la Pt(II) (vezi de pildă [1267, 2883]) cu configurația $5d^8$, întrucît există posibilitatea implicării orbitalilor exteriori 6*d*, nu ar fi imposibil ca acest element să poată forma complecși octacoordinați la etapa de oxidare 4. Aceasta cu atît mai mult cu cît există și posibilitatea implicării a mai puțin de 8 orbitali pentru octacoordinanță (similar cum atomul de H își poate asuma cu un singur orbital N.C. = 2, 3 sau chiar 4 (vezi p. 286, 287).

Scanned with OKEN Scanner

S-au putut prepara sau pune în evidență cîțiva aducți ai tetraclorurii de platin(IV) în care octacoordinanța metalului este probabilă, cum sînt :

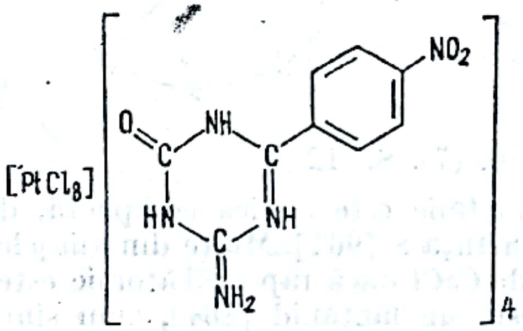
— aductul cu metilamină : $Cl_4Pt[NH_2CH_3]_4$ [1509],

—aductul cu clorhidrat de *o*-nitrofenil-iminooxotriazină (*o*-nitrobenziliden-guanilurea)



[2211]

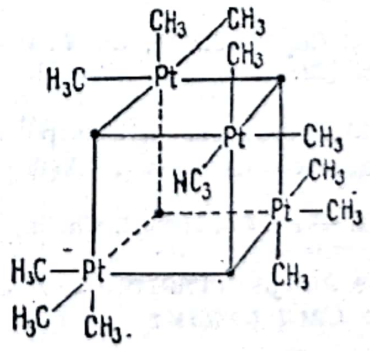
— aductul cu clorhidrat de *p*-nitrofenil-iminooxotriazină (*p*-nitrofenil-benziliden-guanil-uree)



[2211]

S-a obținut o sare cu anionul dihidroxo-tetranitrato-platin(IV), $[(HO)_2Pt(NO_3)_4]^{2\ominus}$ [908], în care octacoordinanța s-ar realiza dacă doi anioni $NO_3^{\ominus}$ ar funcționa monodentat și alți doi anioni bidentat.

Sînt curioase combinațiile platinului în care se formează structuri de tip cușcă, poliedrul fiind descris ca un *cub*. Astfel sînt tetrametil-platinul(IV)*) și clorura de trimetilplatin, ambii tetrameri [1757, 2572, 3027]. Aceasta se datorește faptului că platinul tetracoordinat tetraedric nu este stabil și are o mare tendință către coordinanța 6 la care se ajunge în tetramer :



• este Cl în $[Pt(CH_3)_3Cl]_4$ și este CH_3 , (sau OH !) în $[Pt(CH_3)_4]$

*) Se pare că acest compus este în realitate $[(HO)Pt(CH_3)_3]_4$.

Este probabil mai corect a se descrie acest poliedru drept *tetraedru tetrapiramidat* întrucît cubul este deformat, datorită alternanței tetraedrice a acestor două soiuri de atomi, Pt și Cl, respectiv Pt și C.

Dintre compușii de acest tip se mai cunosc următorii:

$[(CH_3)_3Pt(OH)]_4$ [2572] și $[(C_2H_5)_3PtCl]_4$ [3027].

Tetramerii compușilor organici de platin sînt discutați și în unele lucrări de ansamblu [643, 1176].

Se cunoaște un compus al platinului(II) care formează un dimer cu inel octaatomic și plan, în ambele forme cristalografice (α și β) ale sale:

$\{[(n\text{-}C_3H_7)_3P](Cl)Pt(\mu\text{-}SCN)\}_2$ [2215].

4.11. GRUPA I B

4.11.1. CUPRUL

Valențe: 1, 2 (3)

29 Cu

Coordinanțe: 4, 5, 6, (7), 8, 12

Rețeaua cuprului metalic este cubică compactă, după topire însă pare să predomine coordinanța 8 [964]. Multe din aliajele binare ale cuprului sînt cu structură de *CsCl* dacă raportul atomic este 1 : 1, în special dacă metalul partener este un lantanid [864], cum sînt:

MCu: M = Sc, Lu [860], Y [858, 860, 2092], Sm [565], Eu [2092], Gd [860, 1205], Tb, Ho, Tm [565, 860, 1706], Dy [565, 860], Er [860, 1706].

Această rețea o formează și aliajele 1 : 1 ale cuprului cu alte metale, dar adesea punctele rețelei se ocupă statistic, cum este cazul la alamă, de pildă. Exemple de asemenea aliaje sînt:

CuM: M = Be [860, 1887, 1889], Pd [860, 1887], (β)Zn [94, 1654, 1889, 2287, 2431], Al, In, Si, Sn [1889].

Alte faze β mai formează:

$CuZn_3$ și Cu_2Be [2287]; Cu_3M: M = Al, Ga [1888, 2287] Ge [2287]; Cu_4In [2287]; Cu_5M: M = Si [2287], Sn [1888, 2287].

Alama, pe lîngă „faza β" formează și „faza γ", îndeaproape înrudite cu rețeaua de CsCl. Așa sînt:

CuM: M = Zn, Cd, Hg, Al, Ga, In, Si, Sn [1889]; $Cu_{15}Zn_8$ [860]; Cu_9Al_4 [860].

Unele aliaje ternare au de asemenea structură de CsCl, ca de pildă cele de *tip CsCl ternar*:

Cu_2TiM: M = Al, In, Sn [1303, 1304]; Cu_2ZrM: M = Al [1303, 1304], Zn(?) [1303]; $Cu_2Mn_3Al_5$ [3033].

Alte aliaje similare deşi au aceeaşi compoziţie, diferă prin structură (probabil că şi Cu_2ZrZn).

Reţeaua de tip *Cu_2MnAl* se cunoaşte pentru aliajele:

Cu_2TiIn [1911]; Cu_2MAl: M = Zr, Hf [1912]; Cu_2MnM: M = Al, Ga, In, Sc (temp. înaltă), Sb [2287]; Cu_2MSn: M = Co, Ni, (Cr,Ni), Fe (temp. înaltă) [2287].

Cu reţea *tip Fe_3Al* sînt: Cu_3M: M = Al [494, 2287], Ga, Ge, Sn, Sb (temp. înaltă) [2287].

Reţeaua de *tip $MoSi_2$* revine aliajelor CuM_2: M = Ti [2104], Zr, Hf [2159].

Aliajul cuprului cu aluminiul în raport atomic 1 : 2 este cu cuprul anturat *antiprismatic* (în structura θ), reţeaua căruia s-a luat ca reţea de referinţă: $CuAl_2$ [2179, 2287, 3181] reţeaua de antiprisme se observă din figura 226.

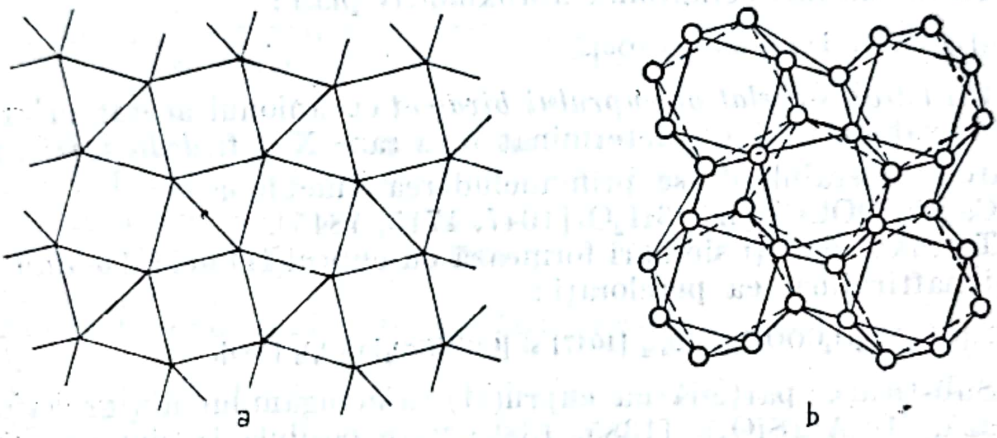


Fig. 226. — $CuAl_2$ structura θ.
a — Un strat de atomi de aluminiu din $CuAl_2$; *b* — Octacoordinarea Cu în 2 straturi succesive din $CuAl_2$ [3175].

Această reţea o au şi aliajele: $CuGa_2$ [893] şi Th_2Cu [2287].

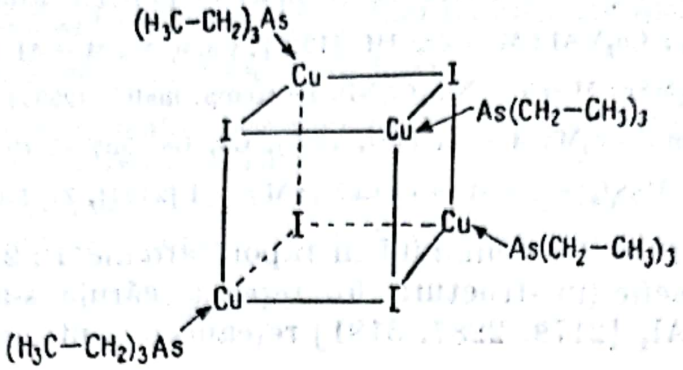
S-au preparat numeroase aliaje de *tip AlB_2* cum sînt:

$ThCu_2$ [3197]; $MSi_{1,33}Cu_{0,67}$ ($M_3Si_4Cu_2$): M = Sr, Y, La—Nd, Sm, Gd—Tm [2485]; MSiCu: M = Y, La—Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Er [2485]; $MGe_{1,33}Cu_{0,67}$ ($M_3Ge_4Cu_2$): M = Ca, Sr, Ba, Y, La—Nd, Sm, Gd—Tm, Cu [2485]; MGeCu: M = Ba, Y, La—Nd, Sm, Gd—Ho, Tm [2485].

Reţeaua de *tip FeB* o are aliajul CeCu [860, 1720].

Cuprul monovalent poate forma combinaţii în care este inclus fie în inele octaatomice ca şi oxocupratul(I) de potasiu sau de alte metale alcaline: MCuO : M = Na [1379], K [1327, 2588], Rb, Cs [1379, 2588] în care există grupări octaatomice $[Cu_4O_4]^{4\ominus}$, fie în structuri de tip cuşcă în formă de *cub* cu 8 atomi de cupru ca în compusul $[C_6H_5—N(CH_3)_3]_4[Cu_8^{I}L_6]$, unde $L = [SSCC(CN)_2]^{2\ominus}$ [536]. Anionul bivalent diciano-ditio-acetat(II) este probabil situat pe feţele cubului format de cei 8 atomi de cupru.

Iodura cuproasă adiţionează un mol de trietil-arsină şi formează tetrameri în formă de *tetraedru-tetrapiramidat* ce se apropie de simetria cubică pentru *cuşca* ce se formează : $Cu_4I_4[As(C_2H_5)_3]_4$ [3154].



Dimerul tiocianatului de cupru(I) complexat cu metil-difenil-fosfină conţine un inel octaatomic aproximativ plan :

$[(H_5C_6)_2(CH_3)PCu(NCS)]_2$ [1055].

Un *tetrakis-chelat al cuprului bivalent* cu anionul acetat în sarea de calciu hexahidratată s-a determinat prin raze X a fi *dodecaedric*, inelele tetraatomice stabilindu-se prin includerea muchiilor *m* :

$Ca[Cu(OOCCH_3)_4] \cdot 6H_2O$ [1047, 1715, 1845].

Tetrakis-chelaţi similari formează cu cuprul(II) acidul *o*-amino-benzoic şi naftiridina, ca perclorați :

$Cu[o\text{-}H_2NC_6H_4COOH]_4(ClO_4)_2$ [1047] şi $[Cu(Nftd)_4](ClO_4)_2$ [350].

Substituţia parţială cu cupru(II) a manganului din granatul ce-l formează, $Mn_3Al_2(SiO_4)_3$ [1385, 1386], este posibilă la sinteza acestuia.

Anionul tetraformiato-cupric(II) a cărui constantă de formare se cunoaşte [1313] poate avea aceeaşi simetrie dodecaedrică $Cu(OOCH)_4^{2\ominus}$.

Se pare că există evidenţă pentru cuprul coordinat *prismatic trigonal* [2865] cu coordinanţă 6.

Cuprul bivalent poate forma şi el structuri de tip cuşcă, în formă de „cuban" un cub deformat, mai degrabă tetraedru tetrapiramidat, cu 2-[β-hidroxietil-amino]-penten-2-onă-4 (H_2L) în tetramerul

$$(CuL)_4 \quad [289]$$

în care ligandul $HO-CH_2-CH_2-NH-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH-\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}-CH_3$ funcţionează tridentat, astfel că se formează un cub aproximativ cu 4 Cu şi 4 O, alternîndu-se aceşti atomi tetraedric. Fiecare cupru mai coordinează azotul şi celălalt atom de oxigen, realizînd N.C. = 5 în formă de bipiramidă trigonală (3 O din cuşcă + 1 N + 1 O).

Oxidul mixt de cupru(II) şi fier(II) în raport molar 1 : 1 conţine, pe lîngă fierul octaedric, cuprul coordinat *bipiramidal-hexagonal* : $CuFeO_2$ [2736].

Cu toate că acest metal este octacoordinat mai ales în aliajele sale, avînd simetrie cubică, nu este exclusă coordinanţa 8 printre compuşii

cuprului, deși frecvența acestora este extrem de mică față de cei în care cuprul este tetra-, penta-, sau hexacoordinat octaedric mai mult sau mai puțin distorsionat.

4.11.2. ARGINTUL

Valențe : 1, (2, 3)

47 Ag

Coordinanțe : (1), 2, 3, 4, (6), 8, 12

Structura cubică compactă este singura formă de existență a argintului metalic. În stare topită se pare că numărul de coordinație mediu este 8 [964]. O serie de aliaje binare cu 50% atomi de componente au structură de *CsCl* în special cu elementele lantanidice [864]. Astfel de aliaje sînt :

AgM : M = Mg [1887, 2431, 2498, 3211], Y [858, 860, 2092], Sc, La, Ce(γ), Pr, Nd, Dy, Er, Lu [860], Sm, Ho, Tm [564, 860] Gd [858, 860, 1205], Tb [564], Yb [2092] Cd [1887, 2498].

Aceeași structură dar cu ocuparea dezordonată a punctelor rețelei o au AgM : M = Li [1888], Zn [1888, 1889, 2287], Cd [1889, 2287].

Aceste aliaje pot forma „faze β" ca și următoarele AgAl și AgIn [1889]. Asemenea aliaje dau și „faze γ" ca de pildă AgM : M = Li, Zn, Cd, Hg, In [1889].

Amalgamul cu 39,97% argint (fază γ) este cubic cu interior centrat [1689].

Aliaje de *tip* Fe_3Al sînt probabil următoarele (formele β) : Ag_3Al și Ag_3In [2287], iar de *tip CsCl-ternar* este descris aliajul Ag_2TiAl [859].

Se cunosc și aliaje de *tip* Cu_2MnAl pentru argint : M_2AgAu : M = = Zn, Cd [2118].

Aliaje cu rețea de *tip* $MoSi_2$ sînt MAg_2 : M = Sc, Y, Tb, Ho, Er, Tm, Lu [863], Gd, Dy [154] și Zr_2Ag [2159].

Coordinare *antiprismatică* revine argintului în aliajele de *tip* $CuAl_2$: Th_2Ag și In_2Ag [2287].

Argint octacoordinat *dodecaedric* în rețea de tip *scheelită* există în permanganat (la presiune ridicată) pertechnetat și perrenat : $AgEO_4$: E = = Mn [2353], Tc [2702], Re [1394, 2702].

Aceeași simetrie de coordinare pentru argint revine în structurile de *tip* Th_3P_4 ale unor sulfuri de lantanide și argint de compoziția $AgLn_5S_8$: Ln = lantanid [189].

Octacoordinanță în rețea de tip *piroclor* cunoaște argintul în stibiatul(V) și în monohidrații niobato-wolframatului și tantalato-wolframatului : $AgSbO_3$ [3162] și $AgMWO_6 \cdot H_2O$: M = Nb, Ta [1198].

Azotatul de argint conține de asemenea metalul octacoordinat $AgNO_3$ [1769].

Sînt interesanți complecșii argintului cu hidrocarburile și cu derivați halogenați, pentru care s-au determinat constante de stabilitate [75, 76, 1822], dar pentru care nu se cunosc numerele de coordinație la Ag.

Deosebit de interesant este faptul că s-a putut pune în evidență și s-au putut face lucrări cu caracter preparativ asupra ionului complex

$[Ag_8Te]^{6\oplus}$ [1765], în care atomul central fixează *8 cationi ca liganzi* și este deocamdată singurul exemplu în care atomul central sub formă de anion are coordinanța 8 într-un complex cationic. Argintului îi revine o coordinanță mică, 1 față de Te. Asemenea structuri în care coordinanța anionilor într-o rețea să fie 8, iar a argintului să fie mult mai mică, se mai cunosc de pildă în α-AgI [1680, 3156] și în Ag_2X : X = S, Se [1680].

Polieterii macrociclici pot închide argintul octacoordinat, cum este de pildă criptatul argintului format cu tetrabenzo(24)-corona(8) : (vezi p. 291) [2294].

Argintul (I) poate forma inele *octaatomice* cu oxigenul în oxoargentații(I) de potasiu, de rubidiu și de cesiu, tetrameri : $M_4[Ag_4O_4]$: M = K [1324, 1379, 2589, 2590], Rb [2589], Cs [2589, 2590], în care există inelele aproape pătratice cu ∗ OAgO = 174°.

Oxidarea duce la $KAgO_x$, unde x = 1,4—1,6 dar în care inelul octaatomic rămîne intact [2590].

Iodura de argint adiționează trietilarsină formînd aductul $AgIAs(CH_2CH_3)_3$ care, ca și compusul analog de cupru(I) este tetramer, în formă de tetraedru tetrapiramidat, care are simetrie apropiată de *cub* formînd o cușcă de tip „cuban" [3154] (vezi p. 550).

Din datele existente asupra coordinanței 8 a argintului se poate spune că o asemenea valoare mare pentru coordinanță la argint nu este o raritate deosebită.

4.11.3. AURUL

Valențe : 1 și 3

79 Au

Coordinanțe : 2, 3, 4 (6), 8, 12

Cubic compact ca și argintul, aurul poate forma o serie de aliaje binare cu raport atomic 1 : 1 de *tip CsCl*, în special cu lantanidele [858, 864]. Astfel, de pildă se cunosc AuM : M = Sc [860], Y, Pr, Nd, Sm, Tb—Tm [564], Gd [564, 860, 1205], Yb [860, 2092].

Cu metalele din seriile *d* se cunosc cu aceeași structură, aliajele AuM : M = Mn (distorsionat tetragonal) [2287], Ni [1887], Zn [1887, 1889, 2431], Cd [1887, 1889, 2431, 2498], iar cu elementele *p* se cunosc aliajele cu aluminiu și indiu : AuAl [5, 1887] și AuIn [1887]. O „fază β" formează aurul cu aluminiul în aliajul Au_4Al [2287] iar „faze γ" formează aliajele AuM : M = Zn, Al, Ga, In [1889].

S-au mai găsit și alte tipuri de aliaje ale aurului ce implică coordinanța 8, de pildă :

— de *tip CsCl-ternar* Ti_5Re_4Au [862],

— de *tip* Cu_2MnAl: Au_2MnAl [2216] și $AuMM'_2$: MM' = CuZn [2668], AgZn, AgCd [2118],

— de *tip* Cr_3Si : AuM_3 : M = Zr, V [1949],

— de *tip* $MoSi_2$: Au_2M : M = Sc, Y, Tb, Ho, Er, Tm, Lu [863], Gd, Dy [154], Ti [2341], Zr [2156], Hf [2156, 3245], Mn [1253] și AuM_2 : M = Zr, Hf [2159], Mn [2894],

— de *tip* $CuAl_2$: AuM_2 : M = Na, Th, Pb [2287] și $AuSn_4$ [2672].

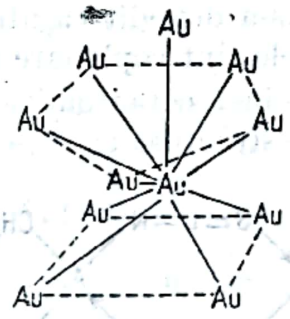
În aliajul cu staniu aurul ocupă în rețea golurile antiprismatice din două în două straturi și nu în fiecare strat ca în rețeaua completă.

Aliaje de aur de *tip* CaF_2 sînt : $AuAl_2$ [1890, 3181], $AuGa_2$ și $AuIn_2$ [1890].

Complecși cu aur octacoordinat nu se cunosc. Sărurile $M^IAu(NO_3)_4$: $M^I = K$, Rb, Tl, NH_4, OH_3 [2661] conțin aurul coordinat plan-pătratic cu nitratul monodentat la aur [1049].

Polieterii macrociclici formează criptați cu sărurile de aur(I). Printre aceștia tetrabenzo-(24)-corona(8) ar putea complexa aurul prin toți cei 8 atomi de oxigen pe care-i conține [2294] (vezi p. 291).

Deosebit de curios este faptul că s-au putut obține combinații de Au(0)—Au(I) de tip cușcă cu formulă generală pentru cation : $[Au_nL_{n-1}]^{(n-8)\oplus}$, unde L = ligand neutru sau ionic [2259], ca de pildă tris-tiocianatul de heptakis-(trifenil-fosfin)-hendecaaur(0—I), $Au_{11}[P(C_6H_5)_3]_7(SCN)_3$, stabilindu-se pentru acest compus și structura spațială a grupului Au_{11}, format dintr-un atom central la care pe de o parte se fixează 4Au-pătratic iar pe cealaltă parte 5Au-pentagonal, pe normala acestui poligon aflîndu-se cel de-al 11-lea Au, cu sarcina $(11-8) = 3\oplus$



Se cunosc și alți compuși similari, cu formula generală :

$Au_{11}[PR_3]_7X_3$: R = *p*-$H_3C-C_6H_4$, X = SCN ; R = *p*-ClC_6H_4, X = I și R = *p*-FC_6H_4, X = I, SCN [34].

În acești compuși aranjamentul atomilor de aur este descris ca icosaedric [34].

O altă cușcă formează atomii de aur dacă se asociază în număr de 9 și anume realizează *celula cubică cu interior centrat* într-o simetrie aproape perfect cubică, $[AuAu_8]^{3\oplus}$. S-au preparat și caracterizat unele săruri de octakis-[tri(-*p*-tolil)fosfin]-enea-aur (0—I) :

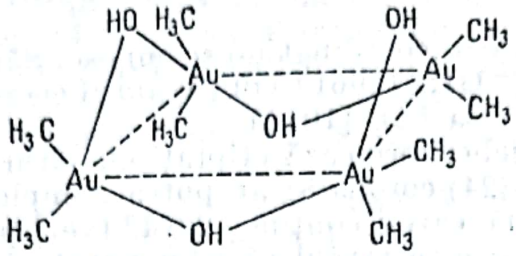
$Au_9[P(C_6H_4CH_3)_3]_8X_3$: X = NO_3, PF_6, picrat [257].

Ca și argintul, aurul(I) poate forma tetrameri în oxoaurat(I) de potasiu, rubidiu, respectiv de cesiu, cu inele *octaatomice* : $M_4[Au_4O_4]$: M = K, Cs [2589, 3121], Rb [2589].

Aurul trivalent poate forma un inel similar în tetramerii dialchil-hidroxo-aurului (III), ca dimetilhidroxo-aurul : $[(CH_3)_2Au(OH)]_4$ [1100, 3006].

Cercetări recente au adus precizări cu privire la conformația ciclului octaatomic. Acesta este alcătuit din 4 atomi de aur la colțurile unui pătrat iar cei 4 OH sînt dispuși alternativ deasupra și dedesubtul acestui

plan. Radicalii metil se plasează în spațiu în jurul atomilor metalici astfel ca să asigure coordinanța plan pătratică pentru aur.



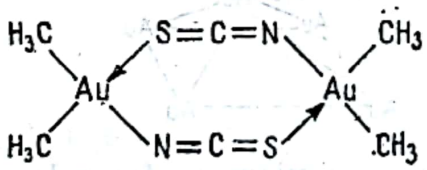
[96]

Izoster cu acest compus este și tetramerul fluorurii de dimetil-aur(III): $[(CH_3)_2AuF]_4$ [96].

Sărurile dimetil-aurului(III) cu acizi oxigenați formează *dimeri* cu inele octaatomice în care se stabilesc și legături π-tricentrice prin intermediul orbitalului *d* al atomului central din anion. Asemenea dimeri cunosc sulfatul, monoalchil-fosfatul, monoalchil-arseniatul și acetatul: $[R_2Au(\mu\text{-}X)]_2$: X = SO_4, $ROPO_3$, $ROAsO_3$, CH_3COO [96].

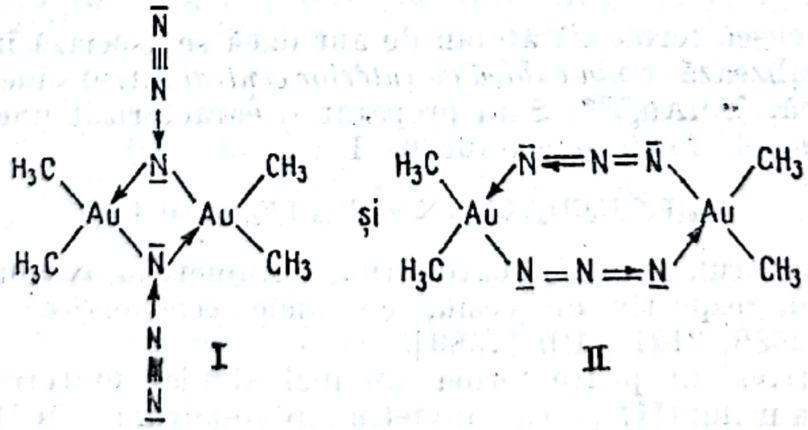
În dimerul acetatului s-a dovedit că atomii C, O și Au sînt coplanari și este probabil că inelele sînt coplanare și în ceilalți dimeri.

Un dimer similar cu inel octaatomic formează și tiocianatul de dimetil-aur(III) [3007] cu structura:



[3007]

ca și trinitrura de dimetil-aur(III). Acestui compus i se cunoaște numai simetria moleculară, D_{2h}, dar cu această simetrie se pot concepe două formulări [246]:



Este probabil că formula II reprezintă structura reală, deoarece pledează pentru aceasta atît mărimea ciclului cît și simetria anionului coordinat.

4.12. GRUPA II B

4.12.1. ZINCUL

Valență : 2

30 Zn

Coordinanțe : (2), 4, 5, 6, 8, 12

În rețeaua zincului metalic structura hexagonal-compactă este deformată [3177] iar în stare topită se pare că predomină coordinanța 8 [964]. Multe aliaje binare de zinc cu raport atomic 1 : 1 sînt cu structură de *CsCl*, de pildă :

ZnM : M = Li [3179], Ba, La [860], Sc [1668], Sm, Gd, Y [565], Nd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm [565, 1706], Eu [1414, 1706], Yb [563, 1706] Lu [1706].

În ScZn dacă crește proporția într-unul din componente situîndu-se între 75 și 92,3 atomi % structura este cea cubică cu interior centrat [1668].

Multe aliaje de zinc conțin componenți ce ocupă statistic punctele rețelei cubice cu interior centrat. Așa sînt :

ZnM : M = Cu [1889, 2431], Ag [1888, 1889], Au [1887, 2431].

Cu aceeași structură sînt mai multe „faze β" ca de pildă :

CuZn [94, 1654, 2287], $CuZn_3$, AgZn și $MnZn_2$ [2287] sau „faze γ" cum sînt : MZn : : M = Mn, Fe, Co, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Cd [1889], Fe_3Zn_{10} și Cu_5Zn_8 [860].

Aliaje cu tipuri de rețele înrudite sînt :

— de *tip CsCl* — distorsionat tetragonal NiZn [2287],

— de *tip NaTl* — LiZn [2287],

— de *tip* Cu_2MnAl — Zn_2CuAu [2668] și Zn_2AgAu [2118],

— de *tip* $MoSi_2$ — ZnM_2 : M = Ti, Hf [2669], Zr [2670].

Unele aliaje ternare ale zincului au tot o structură cubică centrată intern, combinată cu rețeaua de CsCl. Așa sînt : Ni_2TiZn, Cu_2TiZn și Cu_2ZrZn (?) [1303].

Coordinanță *antiprismatic-pătratică* are zincul în aliajul său cu toriul în rețeaua de *tip* $CuAl_2$: Th_2Zn [2287].

Molibdatul și wolframatul de zinc conțin zincul coordinat *dodecaedric*, formînd între anumite limite amestecuri izomorfe cu molibdații și wolframații altor metale bivalente : $ZnEO_4$: E = Mo, W [763].

Un telurat(IV) mixt conține cationii bivalenți octacoordinați $(Ca,Mn,Zn)Te_2O_5$ [3105, 3106].

Dintre metalele bivalente zincul (și bariul) nu substituie izomorf nici măcar parțial manganul din granatul acestuia ($Mn_3Al_2Si_3O_{12}$) [1385, 1386] dar dacă SiO_4 este înlocuit cu GeO_4 în granatul cu Cd se înlocuiește ceva zinc în pozițiile de octacoordinare [1389].

Zincul substituie parțial cadmiul într-un *piroclor* și anume :

$Cd_{2-x}Zn_xNb_2O_6S : 0 \leqslant x \leqslant 0{,}6$ [2049]

Chelați octacoordinați formează zincul în tetranitrato-zincatul(II) de bis-(etilamoniu) și de bis-(tetraetilamoniu) și cu formiatul (avînd determinate constantele de stabilitate ale complecșilor cu acest anion) :

$R_2[Zn(NO_3)_4] : R = H_3NC_2H_5$ și $(C_2H_5)_4N$ [22] și $Zn(OOCH)_4^{2\ominus}$ [1313].

S-au preparat și alți nitrato-complecși similari :

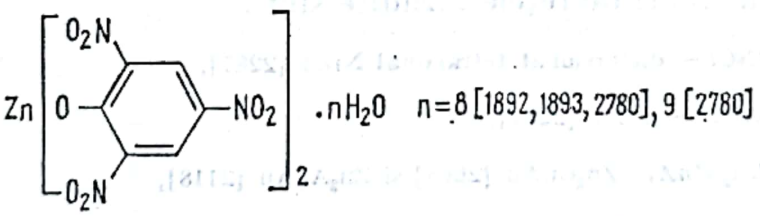
$(NO)_2[Zn(NO_3)_4]$ [23] și $[As(C_6H_5)_4]_2[Zn(NO_3)_4]$ [830].

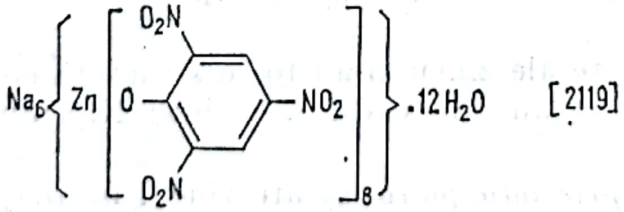
Simetria aproximativ D_{2d}, dodecaedrică o are acest din urmă complex și, probabil, ceilalți complecși au zincul coordinat la fel. Aceeași coordinare revine zincului probabil și în tetrakis-[tetra-(hidruroborato)-zincatul] de dilitiu, $Li_2[Zn(H_2BH_2)_4]$ [2170], și în percloratul de tetrakis-[(1,8-naftiridin)-zinc], $Zn(Nftd)_4(ClO_4)_2$ [350].

Polieterii macrociclici formează criptați cu săruri de zinc printre care tetrabenzo(24)-corona(8) ar putea coordina zincul antiprismatic sau dodecaedric [2294].

Bis-dibenzoil-metanato-zincul(II) formează un aduct cu 4 moli de γ-picolină conținînd zincul octacoordinat $(\gamma\text{-}H_3C\text{-}py)_4Zn[dbm]_2$ [1162].

Zincul(II) formează cu acidul picric săruri simple și complexe în care octacoordinanța nu este exclusă :

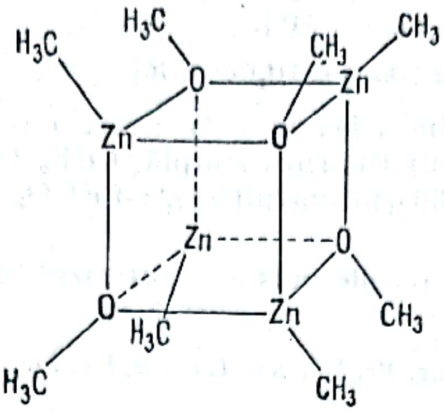




Ca și alte metale de tranziție, zincul(II) formează compuși de tip *cușcă* cu 8 vîrfuri, descrise cu simetrie de *cuban*, în realitate fiind vorba de tetrameri, sînt mai degrabă în formă de *tetraedru tetrapiramidat*. Astfel de tetramer este cel de metoxid de metil-zinc :

$[CH_3-ZnOCH_3]_4$ [648, 2743]

cu structura

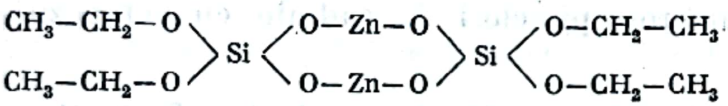


Aceeaşi structură o are şi *terţ*-butoxidul de etil-zinc, $[H_5C_2ZnOC(CH_3)_3]_4$ [1946], ca şi trimetilfosfinimido-metil-zincul, $[CH_3-ZnN-P(CH_3)_3]_4$ [2650].

Dimerul bis-dietilditiocarbamatului de zinc, $Zn_2[S_2CN(C_2H_5)_2]_4$, formează un inel octaatomic din 2Zn şi 2 ditiocarboxili de punte [811].

Dietilditiofosfinatul de zinc, $Zn[S_2P(CH_2CH_3)_2]_2$ [529], conţine de asemenea inele octaatomice.

Produsul obţinut din tetraetoxid de siliciu şi acetat de zinc duce la un compus pentru care s-a admis structura



[747]

însă este puţin probabil să existe zincul numai la coordinanţa 2.

Pînă în prezent sînt puţine combinaţii cunoscute ale zincului în care acesta să fie octacoordinat dar este de prevăzut ca numărul compuşilor de acest tip să devină numeros în timp relativ scurt.

4.12.2. CADMIUL

Valenţă : 2

48 Cd

Coordinanţe : 4, 6 (7), 8, 12

Reţeaua metalică a cadmiului este cea hexagonal-compactă [3177], dar după topire se pare că predomină coordinanţa 8 [964]. Se cunosc aliaje binare de cadmiu cu raport atomic 1 : 1, de *tip CsCl:*

CdM : M = Li [3179], Y, Sm [563] Eu [563, 1414, 1706] Gd [563, 1413], Tb—Yb [563, 1706] Lu [1706] Ag [1887, 2498] Au [1887, 2431, 2498].

Adesea în aceste aliaje atomii parteneri ocupă punctele reţelei, dezordonat, statistic, aşa cum este cazul de pildă cu AgCd [1889].

Aliajul cu litiu este descris şi cu structură de *NaTl*, LiCd [2287].

Alte reţele înrudite mai formează cadmiul în aliajele :

— „faze β" AgCd [2287] şi Pd_2Cd_3 [1259, 2287],

— „faze γ" : CdM : M = Ni, Pt, Cu, Ag, Zn [1889],

— de tip Fe_3Al : Cd_3M : M = Ce, Pr, Nd, Sm [860, 1412],

— de tip Cu_2MnAl, Cd_2AgAu [2118],

— de tip $MoSi_2$, Ti_2Cd [2621] și Hf_2Cd [2670].

Compușii de cadmiu(II) în care acest metal este coordinat *cubic* în rețea de tip CaF_2 sînt fluorura simplă, CdF_2 [80], unele fluoruri complexe, $NaCaCdYF_8$ [3159], uranatul(VI), α-$CdUO_4$ [1433], și diuranatul(V), CdU_2O_6 [1558, 2563].

Numeroși oxizi complecși s-au sintetizat cu aceeași rețea, ca de pildă :

$CdM_4Mo_3O_{16}$: M= Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb [931, 932], Tm [380, 931, 932];

$CdM_4Mo_2WO_{16}$: M = Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb [932]; $CdLn_6Mo_6O_{22}$: Ln = lantanid [931].

Diuranatul(V) de dicadmiu ca și compușii analogi de niobiu(V) și tantal(V) sînt de tip *piroclor* cu coordinanță 8 pentru cadmiu :

$Cd_2E_2O_7$: E = U [1558], Nb [521, 1354, 1503, 1716, 2422, 2707], Ta [521, 1354, 2422, 2707], Re [1354].

Compusul cu stibiul(V) este de două tipuri, și anume de tip weberită și de tip piroclor $Cd_2Sb_2O_7$ [521, 2048].

S-au preparat numeroși piroclori de cadmiu cu compoziție mai complexă :

— oxizi : Cd_2TiWO_7 [2028]; $CdMM'EO_7$: M = La, Sm, Bi, M' = Ti, Zr, Hf, Sn, E = = Nb, Ta [264],

— fluoruri : $NaCdM_2F_7$: M = Mg, Mn, Ni, Zn [1230],

— oxofluoruri : $Cd_2Ti_2O_5F_2$ [1716]; Cd_2MNbO_6F : M = Ti, Zr, Hf, Ge, Sn [1702]; Cd_2HfSbO_6F [2048],

— oxo-fluoruri, soluții solide : $Cd_2M_{2x}Nb_{2-2x}O_{7-2x}F_{2x}$: M = Zr,

$0 \leqslant x \leqslant 0{,}875$; M = Ge, Sn, $0 \leqslant x \leqslant 0{,}5$ [528]

$Cd_2M_{2x}Sb_{2-2x}O_{7-2x}F_{2x}$: M = Ti, $0 \leqslant x \leqslant 1$; M = Zr,

$0 \leqslant x \leqslant 0{,}6$; M = Hf; M = Ge, Sn, $0 \leqslant x \leqslant 0{,}55$ [2048],

— oxo-sulfura $Cd_2Nb_2O_6S$ [2245],

aceasta din urmă servind la o nouă descriere a rețelei de tip piroclor. Ea este prezentată ca fiind formată prin întrepătrunderea a două rețele : una de tip cristobalită — ca în Cu_2O — care este formată de substructura Cd_2S și cea de a doua, Nb_2O_6, cu aranjamentul tetraedric al atomilor de Nb octaedrici. Centrul tetraedrilor este neocupat și atomii de O se află aproape de mijlocul muchiilor tetraedrilor.

Simetria *dodecaedrică* de coordinare a cadmiului se întîlnește în multe tipuri de structură. Astfel rețeaua de *schelită* mai mult sau mai puțin distorsionată este proprie compușilor $CdMoO_4$ [44, 519, 609, 763, 903, 1394] și $CdWO_4$ [519, 763, 764, 903, 1394].

Scanned with OKEN Scanner

Wolframatul de calciu se poate înlocui de la 0% pînă la 65% în moli cu wolframat de cadmiu rezultînd soluții solide [764]. Se cunosc și săruri duble și o fluorură complexă cu Ag(II): $CdTh(EO_4)_2$: E = P, As [2696] și $CdAgF_4$ [2186].

Se cunosc mulți *granați* cu cadmiu conținut în pozițiile de coordinare dodecaedrice:

$Cd_3Al_2Si_3O_{12}$ [1389]; $Cd_3M_2Ge_3O_{12}$: M = Sc, Cr, Ga [2015], V [2017], Fe [2015, 2017]; $Cd_3Te_2Zn_3O_{12}$; $Cd_3Te_2CoZn_2O_{12}$ [1357].

S-au obținut granați în care pozițiile dodecaedrice de coordinare se ocupă de două metale: $NaCd_2M^{II}_2V_3O_{12}$: M^{II} = metal bivalent [2507]; $CaCd_2Sb_2Zn_3O_{12}$ [2019] și s-au preparat soluții solide fie în golurile octaedrice, fie în cele dodecaedrice:

$Cd_3Fe_xM_{2-x}Ge_3O_{12}$: M = Sc, Cr, Al, In [1388, 1390].

$Cd_x Mn_{3-x} Al_2Ge_3O_{12}$ [1388, 1390].

Remarcabil este faptul că metagermaniatul de cadmiu, $CdGeO_3$ [2407], la presiune de 65 kilobari se transformă într-o structură de tip granat, astfel că formula trebuie luată de patru ori: $Cd_3(CdGe)Ge_3O_{12}$. Se vede deci, că în aceste condiții fiecare al patru-lea atom de cadmiu și de germaniu ocupă pozițiile octaedrice.

Tetraacetato-cadmiatul de calciu hexahidratat este de asemenea un compus în care cadmiul este coordinat dodecaedric, anionii de acetat chelatizînd metalul după muchiile *m*: $Ca[Cd(OOCCH_3)_4].6H_2O$ [1715, 1845].

Este probabil că și complexul anionic de tetranitrato-cadmiat(II) este dodecaedric:

$[(H_5C_2)_2NH_2]_2[Cd(NO_3)_4]$ [24].

Criptații pe care îi dau sărurile de cadmiu cu tetrabenzo-(24)-corona-8 conțin probabil cationul octacoordinat [2294].

Se cunoaște și un octapicrato-cadmiat-hexasodic dodecahidratat în care e posibilă octacoordinanța Cd: $Na_6[Cd(picrat)_8].12H_2O$ [2119].

Se cunosc mulți compuși tetrameri ai alcoxizilor de metil-cadmiu cu structură de „cuban", asemănători cu cei de zinc, cu următoarea formulă generală:

$[H_3CCdOR]_4$: R = CH_3, C_2H_5, $(CH_3)_2CH$, $(CH_3)_3C$, C_6H_5 [647].

Alcoolul *terț*-tio-butilic formează un compus similar, $[H_3CCdSC(CH_3)_3]_4$ [647] ca și trimetil-fosfimido-metil-cadmiul $[H_3C-CdN=P(CH_3)_3]_4$ [2650].

Bis-(dietil-ditiocarbamatul) de cadmiu este dimer, $Cd_2[S_2CN(C_2H_5)_2]_4$ [811], realizînd un inel octaatomic ce închide atomii de Cd și 2 ditiocarboxili de punte [811].

Inele octaatomice conține și bis-dietil-ditiofosfinatul de cadmiu, $Cd[S_2P(CH_2CH_3)_2]_2$ [529].

Din datele cunoscute pînă în prezent se constată că octacoordinanța cadmiului este întîlnită în diverse tipuri de structură și nu constituie un fapt excepțional, deși este relativ puțin frecventă.

Scanned with OKEN Scanner

4.12.3. MERCURUL

Valenţe : 1, 2

80 Hg

Coordinanţe : 2, 3, 4, 6, 8

Mercurul în stare solidă este hexacoordinat, într-o reţea romboedrică ce poate fi considerată ca o reţea cubică simplă deformată după una din axele A^3, [3177]. În stare lichidă se pare că există o coordinanţă medie de 8 [964]. Într-un aliaj lichid cu galiu s-a determinat o coordinanţă medie în funcţie de temperatură [537]:

la 0°C coordinanţa medie pentru Hg 7,5,
la 30°C ,, ,, ,, Hg 7,3,
la 50°C ,, ,, ,, Hg 7,0.

Unele amalgame binare cu raport atomic 1 : 1 sînt de tip *CsCl*, ca de pildă :

HgM : M = Li [3179], Mg, Ca, Sr, Ba [860], Ag [1689], Eu [1414, 1706], Gd [1413], Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu [1706], Yb [563, 1706].

Se cunoaşte un amalgam ternar cu reţea de tip *CsCl-ternar*, Li_2HgTl [2287], un altul este de tip *$MoSi_2$*, $MgHg_2$ [2287], şi cîţiva de tip *AlB_2*: MHg_2 : M = Na, La, U [3197].

Dintre compuşii *mercurului bivalent*, fluorura HgF_2 [80] este de tip *CaF_2* iar stibiatul, niobiatul şi tantalatul sînt de tip *piroclor*, $Hg_2E_2O_7$: E = Sb [2809] Nb, Ta [2422, 2809].

Se cunoaşte tetrafluoruro-argentatul(II) de mercur(II), tetragonal în care Hg ar fi octacoordinat *dodecaedric* : $HgAgF_4$ [2186].

Tetranitrito-mercuriatul(II) de dipotasiu cristalizează împreună cu azotat de potasiu (în raport molar 1 : 1) şi conţine anionul complex cu mercur octacoordinat $K_3[Hg(O_2N)_4]NO_3$ [1247], poliedrul descris de cei 8 atomi de oxigen fiind o *antiprismă puternic deformată*. Aceasta face probabilă şi octacoordinanţa în anionul tetranitrato-mercuriat(II), $Hg(NO_3)_4^{2\ominus}$ [3104], care se cunoaşte ca substanţă în sarea de tetrametil-amoniu $[(CH_3)_4N]_2[Hg(NO_3)_4]$ [492] şi ca specie extrasă în cloroform ca sare de metil-di-*n*-octil-amoniu :

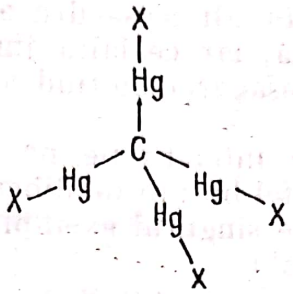
$$\left\{[H_3C-(CH_2)_7]_2N\begin{matrix}H\\CH_3\end{matrix}\right\}_2[Hg(NO_3)_4] \quad [599]$$

Polieterii macrociclici pot forma criptaţi cu sărurile de mercur obligînd cationul la coordinanţe mari. Astfel complexul cu tetrabenzo-24-corona-8 ar putea conţine mercurul octacoordinat : $[L]HgX_2$ [2294].

În general însă tendinţa mercurului este de a-şi asuma *coordinanţe mici*, 2, 3, sau 4 faţă de parteneri. Astfel se cunosc printre numeroasele combinaţii mercur-organice complecşi deosebit de curioşi în care carbonul este tetracoordinat cu mercur şi acesta bicoordinat, ca în tetra-(iodo-mercur)-carbonul sau tetra(iodo-mercur)-metanul şi tetra(acetato-

Scanned with OKEN Scanner

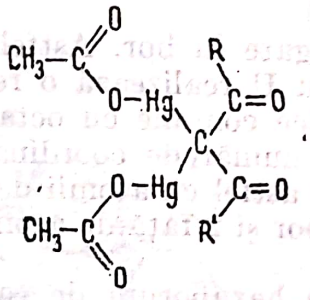
mercur)-carbonul sau tetra(acetato-mercur)-metanul :



X = I, CH_3COO [1947]

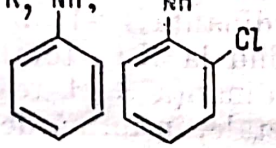
Tetracoordinanța față de azot în numeroși compuși în care se repetă unitatea, $[HgN_2^{\ominus}]_n$ [418], a permis ca structural să se poată face o perfectă analogie cu bioxidul de siliciu și cu silicații [418].

Este deosebit de semnificativ faptul că mercurul(II) nu formează combinații chelatice cu β-dicetonele ci se leagă *covalent de carbonul central*. Exemple de astfel de substanțe sînt :



I II III IV V
R = CH_3, CF_3, CH_3, CH_3, CH_3

I II III IV V
R' = CH_3 CH_3 O–R, NH, NH



(I – V)

Se cunoaște un picrat de Hg(II) : $Hg(picrat)_2 . 4H_2O$ [1260] în care octacoordinanța metalului este puțin probabilă cu atît mai mult cu cît se cunosc și cu acest ligand derivați în care Hg este legat covalent de C-aromatic.

Din cele cunoscute asupra chimiei mercurului se poate conchide că octacoordinanța pentru acest element constituie o excepție.

4.13. GRUPA III A

4.13.1. BORUL

5 B

Valență : 3

Coordinanțe : 3, 4, 5–8

Ca și chimia acestui element, structura cristalină a borului este deosebită de a tuturor celorlalte elemente și se remarcă prin complexitatea ei. Forma α-romboedrică, stabilă la temperatura ordinară (pînă pe la 1600°), este alcătuită relativ simplu din grupări icosaedrice de B_{12},

într-un aranjament cubic compact (grupări ce se recunosc și în structurile mai complexe la temperaturi mai înalte). Jumătate din atomii grupărilor B_{12} sînt legați de cîte un alt icosaedru avînd deci coordinanța 5+1 de piramidă pentagonală, iar cealaltă jumătate are cîte 2 atomi de bor vecini de la doi alți icosaedri rezultînd coordinanța 5+2=7 [3171].

Dintre numeroasele combinații interstițiale pe care le formează, borul are în unele coordinanța 8. Astfel borura de diberiliu este cu structură de CaF_2, BBe_2 [1921], care este singurul exemplu de structură cu simetrie *cubică* de coordinare a borului.

Aranjament *antiprismatic* revine borului în unele aliaje cu metalele tranziționale în structuri de tip $CuAl_2$ (vezi p.157,158), de pildă BM_2: M= Mn, Fe, Co, Ni, Mo, Ta, W [325, 1234, 1581, 1584, 1586, 2287 2573], Ti [1731], Cr [2287].

Se cunosc compuși interstițiali ai borului de tip AlB_2, în care metalul este octacoordinat cu atomii proprii în formă de bipiramidă hexagonală :

MB_2: M = Mg [1732, 3179], Sc, Y, W [1581], Ti, V, Cr, Al [1581, 1732, 3179], Zr, Nb, Ta, Mo, U [1581, 3179], Hf [3179].

Se cunosc multe boruri metalice, bogate în bor. Astfel este UB_{12} [338] în care unități B_{12}-cubooctaedrice cu U realizează o rețea de tip NaCl în care cubooctaedrii au fețe pătratice comune cu octaedrii trunchiați ai poliedrilor de uraniu care au un număr de coordinație relativ mare, 24. Cubooctaedrii sînt legați între ei astfel că atomii de bor realizează coordinanța 4+1=5 față de vecinii bor și 2 față de atomii de uraniu ajungînd la N.C. total = 7.

Coordinanța 8+1 realizează borul în hexaborura de calciu și de alte 12 metale, în formă de *antiprismă+1.*

MB_6: M = Ca, Sr, Ba, Y, La, Ce, Pr, Nd, Gd, Er, Yb, Th, U [49, 1729, 2275, 2862]

Rețeaua este alcătuită din atomi metalici M și B_6-*octaedrici* într-un aranjament de tip *CsCl.* Fețele triunghiulare ale octaedrului sînt comune cu fețele triunghiulare ale cubului trunchiat, care este poliedrul de coordinare al metalului, după cum se vede din figura 227.

Din figură se vede că borului îi revine N.C. = 5+4 = 9 în formă antiprismatică + 1 cu 4 B și 4 Ca+1 B, asemănător ionului de $[Mo_6Cl_8Cl_6]^{2\ominus}$ în care rolul borului l-ar avea atomii de molibden.

Tetraborura de uraniu și de alte 8 metale are o structură mai complicată, în care numai o parte din atomii de bor au coordinanță *antiprismatică+1:*

MB_4: M = U, Y, La, Ce, Pr, Sm, Gd, Yb, Th [338, 940, 2384, 3301]

Alcătuirea rețelei este arătată în figura 228.

Compușii interstițiali în care raportul atomic este 1 : 1 sînt alcătuiți din lanțuri de atomi de bor în zig-zag, în care fiecare atom de bor este anturat de 6 atomi metalici în formă de *prismă-trigonală* care împreună cu 2 vecini ai borului realizează 8 atomi cu aceeași simetrie de coordinare ca și a plutoniului în $PuBr_3$ (p.167).

O asemenea structură are borura de fier, după cum se poate vedea din figura 229.

Scanned with OKEN Scanner

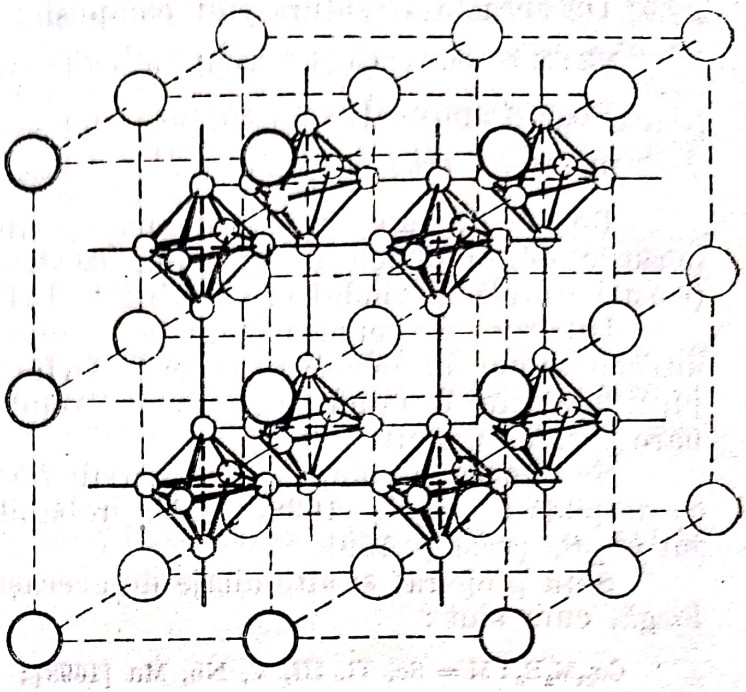


Fig. 227. — Structura cristalină a CaB_6. Octaedrii de B_6 se leagă între ei într-o rețea cubică simplă în care rămîn goluri de cuburi trunchiate pentru coordinarea Ca care are N.C.=3.8.=24 [3171].

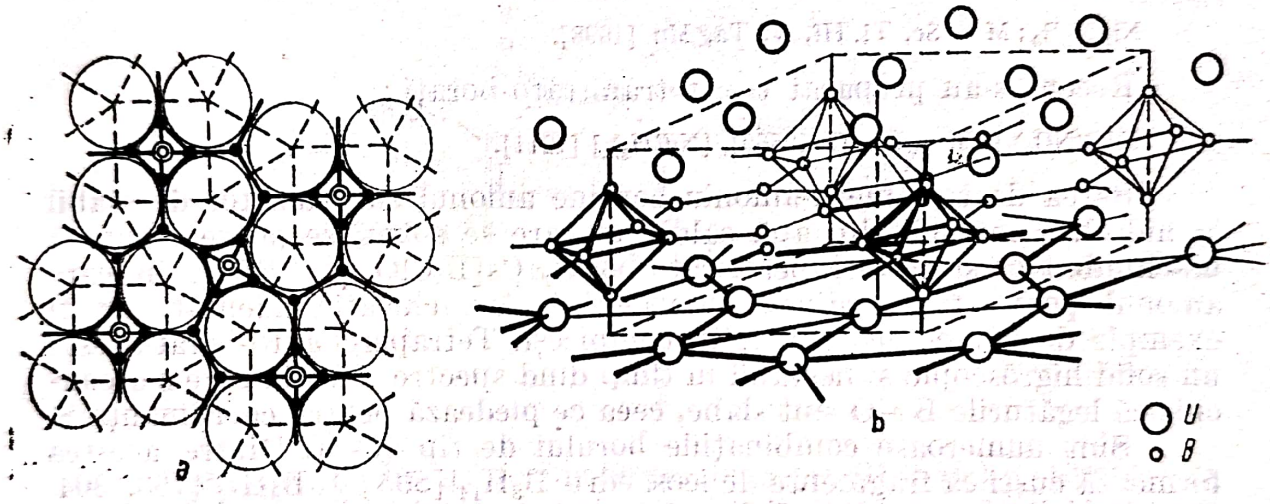


Fig. 228. — *a* — Un strat metalic în UB_4 cu poziții de coordinanță 6 + 3 și 8 + 1 pentru atomii de bor; *b* — Alcătuirea rețelei UB_4 [3171].

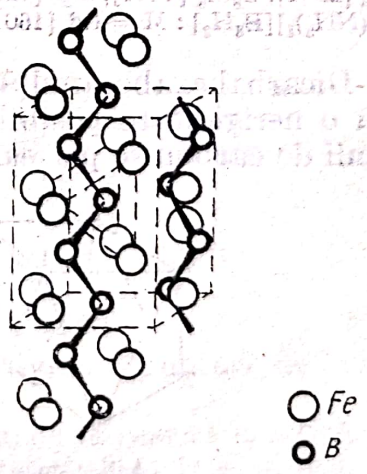


Fig. 229. — Structura cristalină a FeB (cercurile mici reprezintă atomii de bor) [3171].

De această structură sînt compușii :

MB : M = Mn, Fe, Co [325, 2573], Mn, Co [1581], Ti [759, 1581].

Foarte apropiați în structură sînt și compușii :

MB : M = V [339], Nb, Ta, Cr [72, 1585, 1586], Mo, W [1584]

Borura de vanadiu este de același tip cu borura de crom, pe cînd borurile de molibden și wolfram, izostructurale, diferă puțin de CrB (izostructurală la rîndul ei cu NbB și TaB).

Diborura de reniu asigură în schimb coordinanța 8 pentru metal, întrucît atomii de bor se situează la vîrfurile a două prisme trigonale în jurul vecinului formînd deci o prismă rombică (prismele avînd axele ternare paralele), ReB_2 [2355].

Se cunosc și compuși interstițiali ternari avînd bor octacoordinat, ca de pildă $Co_{21}V_2B_6$ [1698, 2863], probabil cu aceeași structură cu aliajul $Cr_{23}C_6$ (vezi p. 159).

S-au preparat și alte aliaje de aceeași structură și compoziție analoagă, cum sînt :

$Co_{21}M_2B_6$: M = Sc, Ti, Hf, V, Nb, Mn [1698];

$Ni_{21}M_2B_6$: M = Sc, Ti, Hf, V, Ta, Mn [1698].

Recent s-au preparat trei tetranitrato-borați :

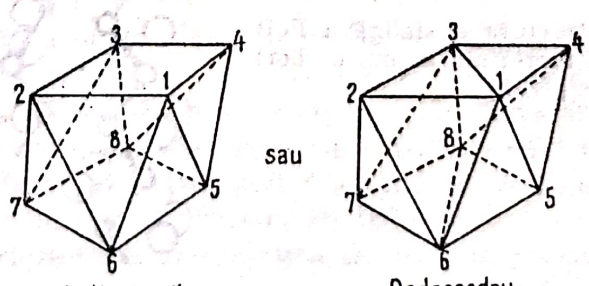
$M[B(NO_3)_4]$: M = Rb, Cs [2560], $[N(CH_3)_4]$ [1211].

Sarea de tetrametil-amoniu conține anionul surprinzător de stabil la hidroliză întrucît din apă caldă, în care se solvă, se poate recupera neschimbat ca și un tetraperclorato-borat, $Cs[B(ClO_4)_4]$ [2561], în care anionul poate fi coordinat monodentat sau chelatic-bidentat, ar fi exemple de bor octacoordinat în complecși. Tetraperclorato-boratul este un solid higroscopic și nestabil în timp dînd spectre IR din care s-a concluzionat că legăturile B—O sînt slabe, ceea ce pledează pentru coordinanța 8.

Sînt numeroase combinațiile borului de tip cușcă. Dintre acestea formează cuști ca fragmente de icosaedru B_8H_{14} [805] și B_8H_{12} [793, 804, 805, 900, 2281] sau cuști *dodecaedrice* (antiprismatice deformate) ca de pildă :

$B_8H_8^-$ [2281], B_8Cl_8 [1461], D_{2d} [1209]; $R_2[B_8H_8]$: R = Rb, Cs, $[N(C_4H_9)_4]$, $[(C_6H_5)_3PCH_3]$ [1601]; $[M(NH_3)_4][B_8H_8]$: M = Cd [1601], Zn (D_{2d}) [1209, 1601]; $[(CH_3)_4N]_2[B_8Br_6H_2]$ [1601].

1-7-Dicarbahexaboranul(8) este descris a fi *dodecaedric* sau *antiprismatic* (cu o nerigiditate posibilă!), $C_2B_6H_8$ [1652, 2970, 2971, 3229], în care atomii de carbon se plasează în pozițiile 1 și 7 :



Antiprismă Dodecaedru

Date preparative asupra acestor compuşi sînt multe [843, 1652, 2969, 2970, 2971, 3229]. C,C'-Dimetil-derivaţii acestui carboran sînt cu structură similară $(CH_3)_2C_2B_6H_6$ [1209, 1277, 1278].

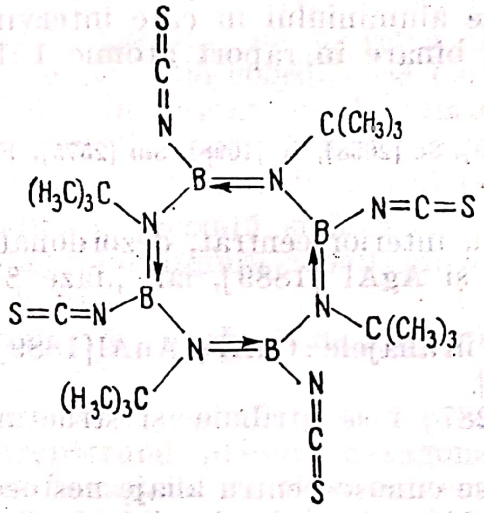
Se afirmă că, la fel cu B_8Cl_8 şi $(CH_3)_2C_2B_6H_6$, $[Zn(NH_3)_4][B_8H_8]$ are anionul cu simetria dodecaedrică D_{2d} [1209]. S-au putut obţine şi cuşti în formă de *prismă trigonală+3* ca de pildă:

$B_7C_2H_9$ [2971] şi $[B_6C_2H_8Mn(CO)_3]R$: R = Cs, $(CH_3)_4N$, $(C_2H_5)_4N$, $BH_2(py)_2$ [1287] şi în formă de *antiprismă+2*: $B_8C_2H_{10}$ [2971] ca şi în cea de icosaedru: $[B_9C_2H_{11}Re(CO)_3]^{\ominus}$ [3300].

Compuşi de bor cu structură ciclică se cunosc în număr mare. O trecere în revistă a acestora se găseşte în chimia ciclurilor anorganice de I. Haiduc [1239]. Tetramerii se consideră cicluri cu 4 atomi deşi nu este exclusă structura lor în formă de cuşcă. Astfel de tetrameri sînt:

— tetra-(amino-boranul): $[H_2BNH_2]_4$ [343],

— tetra-(B-izotiocianato-N-*terţ*-butil-borazenul) (în care ar exista 4 legături π localizate):



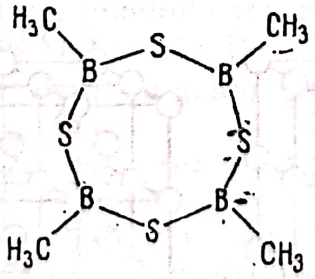
[629].

— tetramerul dimetil-fosfinoboranului: $[H_2BP(CH_3)_2]_4$ [500],

— tetramerul bis(trifluor-metil)-fosfino-boranului: $[H_2BP(CF_3)_2]_4$ [499],

— tetramerul dimetilarsino-boranului: $[H_2BAs(CH_3)_2]_4$ [2903],

— tetramerul tio-metil-boranului:



[1240]

Unii boraţi anhidri sînt descrişi ca avînd structuri de tip cuşcă [842].

Caracterul aparte al chimiei borului face ca acest element să prezinte structuri în care predomină inele, respectiv asociaţii atomice de tip

cuşcă, printre care cele cu opt membri sînt frecvente. Octacoordinanţa borului se recunoaşte în special în compuşii de tip interstiţial în care numerele de coordinaţie mari nu constituie structuri rare. Tendinţa de a forma unităţi structurale de tip cuşcă se păstrează şi în compuşii interstiţiali.

În compuşii cu elementele metaloidice, borul are coordinanţa 3 sau 4, care nu o depăşeşte decît în poliborani, în care se realizează legături multicentrice.

4.13.2. ALUMINIUL

Valenţă : 3

13 Al

Coordinanţe : **4**, 5, **6**, 8, 12

Deşi aluminiul cunoaşte numai structurile compacte în stare solidă (întrucîtva deformate) [3177], după topire se pare că predomină coordinanţa 8 [964]. Aliajele aluminiului în care intervine octacoordinanţa sînt numeroase. Aliajele binare în raport atomic 1 :1, de tip *CsCl*, sînt cunoscute, de pildă :

AlM : M = Li [1888, 3179], Sc [2658], Ce [1098], Sm [2575], Fe, Co [3181], Ni [1888, 3181], Au (în film subţire) [5].

Structură cubică cu interior centrat, dezordonată (sau CsCl dezordonat) au aliajele CuAl şi AgAl [1889], iar „faze β" formează Cu_3Al, Ag_3Al şi Au_4Al [2287].

Se cunosc „faze γ" în aliajele : CuAl şi AuAl [1889], Cu_9Al_4, $Co_3Al_3Si_4$ pentru şi $Ni_3(Al,Si)$ [860].

Aliajului LiAl [2287] i se atribuie şi structura de *NaTl* ca şi pentru Cu_2ZnAl [1732].

Structuri de CsCl se cunosc pentru aliaje nestoechiometrice. Astfel aliajele cu 5, 10, 15 sau 20% atomi de aluminiu în fier se pot considera mai degrabă structuri cubice cu interior centrat [3076].

Alte exemple sînt cu 66% atomi Ni sau Pd şi 34% atomi Al [2514] sau Ni_2Al_3 şi Pd_2Al_3 [3181], în care o treime din locurile nichelului în reţea de tip CsCl sînt vacante, la întîmplare. Aliajul Fe_3Al [494, 860, 1888, 3178] poate exista în două structuri, una ordonată şi alta dezordonată, aşa cum se vede în figura 230 :

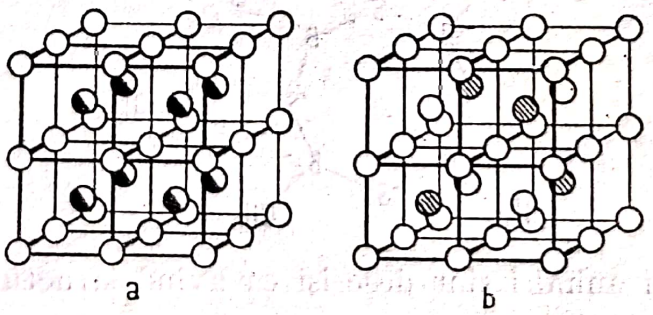


Fig. 230. — Reţeaua Fe_3Al în structură
a) dezordonată ◐ 1/2 Fe ; 1/2 Al şi
b) ordonată ○ Fe ; ◍ Al [3178].

După topire un aliaj de fier cu 2—5% atomi Al păstrează coordinanța medie 8 [965].

Se cunosc și aliaje ternare cu rețeaua de CsCl, ca de pildă :

Ti_2MoAl [362]; Ni_2MAl : M = Zi, Zr [1303]; Cu_2MAl : M = Ti, Zr [1303, 1304]; Ag_2TiAl [859].

Cu rețea de tip CsCl-ternar sînt descrise și aliajele următoare : Al_5MnFe[3032] ; $Al_5Mn_3M_2$: M = Co [3035], Ni [3034], Cu [3033], iar de tip *Cu_2MnAl* s-au stabilit a fi aliajele:

Co_2MAl : M= Ti [1911], Zr, Hf, Nb, Ta [1912]

Ni_2MAl : M = Ti [2287], Zr, Hf, Nb, Ta [1912], V [1076]

Cu_2MAl : M = Zr, Hf [1912], Mn [860, 1076, 1911, 1912, 1913, 2216, 2287]

Au_2MnAl [2216]

Alte aliaje de aluminiu sînt cu rețeaua de CaF_2,ca de pildă $PtAl_2$ și $AuAl_2$ [1890, 3181], în care aluminiul este coordinat tetraedric și coordinează *cubic* atomii de Pt sau Au.

Rețele de tip *$MoSi_2$* formează Cr_2Al [2104, 2287] și Tc_2Al [749].

În aliaje ca M_2Al : M = Zr, Hf [2179] Th [2287] aluminiul este coordinat *antiprismatic pătratic* de o rețea atomică de Zr sau Hf, întocmai cum atomii de aluminiu coordinează cuprul în rețeaua de același tip, Al_2Cu [2287, 3161], în care atomii de cupru se află în centrele antiprismelor pătratice (vezi fig. 104). Golurile antiprismatice sînt ocupate numai pe jumătate de către ceriu în aliajul $CeAl_2Ga_2$ [3320].

O rețea înrudită o prezintă și M_2Al_9 : M = Co [883, 3181], Rh, Ir [883] în care aluminiul asigură cobaltului o coordinanță *antiprismatică + 1* (vezi fig. 106).

Structura complexă a carburii de aluminiu Al_4C_3 [3163] ar putea fi de tip anti-Th_3P_4.

Rețeaua de tip *AlB_2* constă dintr-o rețea hexagonală simplă de Al în care se întrepătrund planuri hexagonale de B. Aluminiul este coordinat prismatic hexagonal de B și octacoordinat de atomii de Al vecini după o bipiramidă hexagonală. Se cunosc cîteva aliaje de acest tip : AlB_2 [861, 1581, 1732, 3179], $ThAl_2$ [1732, 3179] și HoAlGa [860].

În cele două aliaje din urmă aluminiul (și galiul) ocupă în rețea pozițiile borului în rețeaua de tip AlB_2.

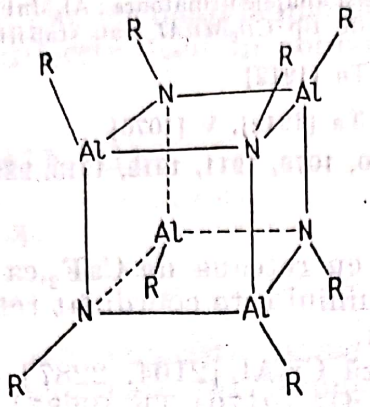
Dintre *compușii aluminiului* de tip molecular sau coordinativ, numai în tetranitrato-aluminat metalul poate fi considerat octacoordinat *dodecaedric* (probabil după muchiile *m*). S-au izolat sărurile de nitroniu și de tetratilamoniu : $R[Al(NO_3)_4]$: $R = NO_2^{\oplus}$, $[(C_2H_5)_4N]$ [17].

Se cunosc și săruri de cesiu analoage, $Cs[Al(NO_3)_4]$ și $Cs_2[Al(NO_3)_5]$ [2763].

Dacă pentanitrato-aluminatul conține toți anionii azotat bidentați aluminiul realizează coordinanța 10, dar nu e sigur întrucît este posibil ca de pildă un anion să nu fie coordinat la Al ci să fie fixat în rețea. Asemenea compuși se cunosc și cu alți anioni (v. de pildă p. 495).

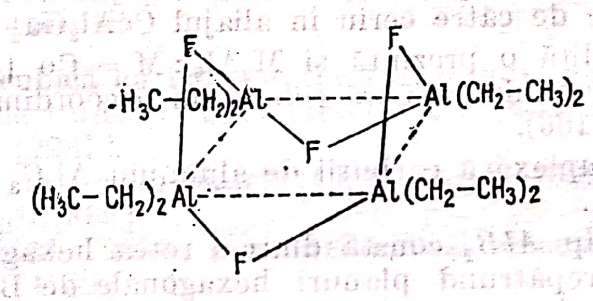
S-a preparat și un aduct al trinitratului de aluminiu cu 2 moli de acetonitril : $(CH_3CN)_2Al(NO_3)_3$ [18]. În acest compus există posibilitatea coordinanței 8 dacă azotatul funcționează chelatic bidentat dacă și acetonitrilul este de asemenea coordinat.

Se cunosc un număr de compuși ai aluminiului care sînt tetrameri realizînd structuri de tip *cușcă* analog cubanului, sau inele octaatomice cu atomi ce alternează în ciclu. Structuri de tip *cuban* se atribuie compușilor tetrameri ce rezultă din amine primare sau secundare (sau fosfine), cu structura



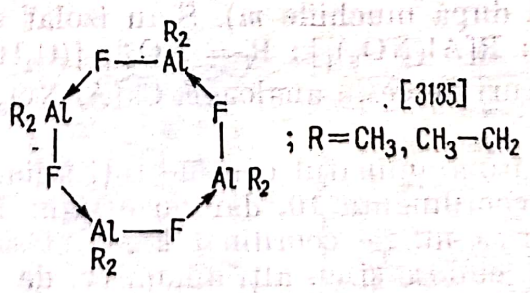
[704]
R= C_6H_5 [1506, 1960]

Geometria acestora este, probabil, mai degrabă aceea a *tetraedrului tetrapiramidat*. O structură de *antiprismă rombică*, de tip N_4S_4, o are tetramerul fluorurii de dietil-aluminiu :



[1726]

Alți tetrameri se admit a fi ciclici, dar nu în toate cazurile există argumente experimentale pentru astfel de formule, întrucît s-ar putea să fie de tip cușcă. Această afirmație se bazează pe faptul că unii autori atribuie o structură *plană octaatomică* ciclului de $(Al—F)_4$ în tetramerii fluorurii de dimetil- și dietil-aluminiu pe baza spectrelor IR și spectrelor Raman, în contrazicere cu alți autori [1726]:



[3135]
; R=CH_3, $CH_3—CH_2$

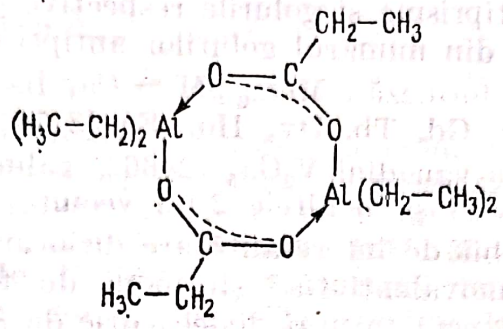
Tetramerii derivaților dimetil-aluminiului sînt probabil ciclici sau de tip cușcă :

$(CH_3)_2AlR]_4$: R = H_2N, $(CH_3)_2N$, $(CH_3)_2P$, CH_3O, CH_3S, CH_3Se [2902].

Structuri ciclice se admit pentru alcoxizii tetrameri : $[(RO)_2AlOR]_4$ [3048], ca și pentru *dimerii* unor compuși silico-aluminici : $[R_2SiOOAlCl]_2$: R = CH_3, C_2H_5, C_6H_5 [1242].

Sisteme ciclice s-au identificat și în unii alumino-silicați [2636].

Propionatul de dietil-aluminiu ar fi de asemenea un dimer ciclic octaatomic :



[3132]

Tetratio-tetraimida reacționează cu clorura și cu bromura de aluminu dînd aducți 1 : 1, $S_4N_4H_4.AlCl_3$ și $S_4N_4H_4.AlBr_3$ [195], în care cationul metalic este probabil să fie prins în interiorul ciclului octaatomic ca în criptat.

Este interesant că s-au putut obține „hidrogranați" în care golurile tetraedrice sînt neocupate iar cele octaedrice se ocupă de Al, pe lîngă cele dodecaedrice, ocupate de ioni bivalenți $M_3Al_2(OH)_{12}$: M = Ca, Ba [29] (v. și p. 231).

Din cele cunoscute pînă în prezent, coordinanța 8 revine cu certitudine numai compușilor de tip interstițial. Complecșii chelatici dodecaedrici ai aluminiului cu azotatul sînt neconfirmați în privința deformării poliedrului de coordinare și deci nu se poate afirma în ce măsură se poate vorbi de coordinanță 8 sau de coordinanță 4, tetraedrică.

4.13.3. GALIUL

Valențe : 1, (2), 3

31 Ga

Coordinanțe : 3, 4 5, 6 (7—11)

Structura galiului metalic este complexă. Fiecare atom de Ga are un vecin mai apropiat (la 2,44 Å) și alții 6 mai distanțați (2 atomi la 2,70 Å, alții 2 la 2,73 Å și alții 2 la 2,79 Å) [3177]. În stare lichidă (p.t. < 30°C) se pare că galiul asumă pentru atomii săi o coordinanță medie de 8 [964]. Se cunosc și cîteva aliaje binare ale galiului cu rețeaua de *CsCl*, cum sînt LiGa [3179] și Pt_2Ga_3 [3181]. În aliajul cu platina, o treime din punctele rețelei de CsCl care revin atomilor de Pt rămîn neocupate.

Într-o lucrare [2287] se afirmă că aliajul LiGa este de tip NaTl.

De tip *CsCl-ternar* este descris aliajul Ti_2MoGa [362], iar de tip Cu_2MnAl, aliajele Co_2MGa : M = Nb, Ta [1912], Mn [1256]; Ni_2MGa : M = Hf, Nb, Ta [1912], Mn [1256]; Cu_2MnGa [2287].

Ca „fază β" se descrie Cu_3Ga [2287], iar ca „faze γ" sînt : MGa : M = Ni, Cu, Au [1889].

Înrudite structural sînt și aliajele M_3Ga_7 : M = Pd, Pt [2287].

Probabil că de tip Fe_3Al este Cu_3Ga [1888], iar de tip Cr_3Si ($A15$) este Mo_3Ga [1949].

Rețeaua de tip CaF_2 o au : MGa_2 : M = Pt, Au [1890].

Se cunosc cîteva aliaje de tip $CuAl_2$: M_2Ga : M = Zr, Hf [2386]; $CuGa_2$ [893]; $CeAl_2Ga_2$ [3320]. În cele două din urmă aliaje galiul (și Al) formează rețeaua de antiprisme și golurile respective se ocupă de cupru respectiv, pe jumătate, din numărul golurilor antiprismatice, de ceriu.

Rețeaua de AlB_2 formează : MGa_2 : M = Ca, La [1732, 3179], Sr, Ba, Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er [3179], HoAlGa [3179].

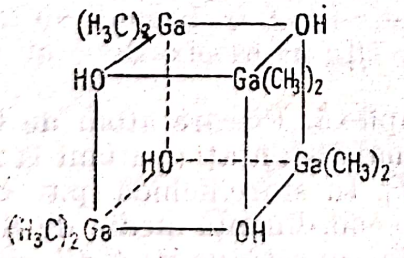
Într-un alt aliaj cu vanadiul V_2Ga_5 [2466], galiul se află în unele poziții în care are 8 vecini și în altele 2+8 vecini.

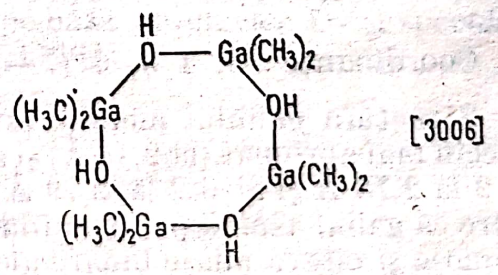
O structură deosebit de interesantă are diclorura de galiu, $GaCl_2$, formată din cationi monovalenți $Ga^{\oplus}$ și anioni de tetraclorogalat(III) într-o rețea în care $Ga^{\oplus}$ este anturat dodecaedric de 8 Cl de la 6 tetraedri $GaCl_4^{\ominus}$ diferiți, din care cauză formula corectă se scrie : $Ga^{\oplus}[GaCl_4]^{\ominus}$ [1050, 3247]. O asemenea rețea este proprie și *zirconului* sau *scheelitei*, în care doi dintre tetraedri sînt legați chelatic de metal, prin muchiile *a* ale dodecaedrului și alți 4 prin vîrfurile *B* ale acestuia (v. p. 205 și u.), astfel că formula de coordinație este $Ga^{[8]}Ga^{[4]}Cl_4^{[2+1]}$.

Se pare că și dibromura de galiu $GaBr_2$ este similară [3248]. Cu aceeași structură se cunosc halogenurile $Ga[AlX_4)$: X = Cl [704], Br [689].

S-a preparat tetranitrato-galatul(III) de nitroniu, $NO_2[Ga(ONO_2)_4]$ [1809], care conține anionul complex cu azotat *monocoordinat* la galiu, după cum indică spectrele Raman [1809].

Hidroxidul de dimetil-galiu se pare că este nerigid, astfel că i se poate atribui tetramerului o structură de *cușcă* (de tip cuban) sau de *inel* :





[3006]

Tetramerul analog al aurului este inelar și rigid [3006]. Alți tetrameri (pe lîngă dimeri și trimeri) derivă de la dimetil-galiu cu diverși radicali : $[(CH_3)_2GaR]_4$: R = H_2N, $(CH_3)_2N$, $(CH_3)_2P$, CH_3O, CH_3S, CH_3Se [2902]. Dimerul propionatului de dietil-galiu(III) este formulat de asemenea inelar cu 8 atomi : $[(C_2H_5)_2Ga(OOCC_2H_5)]_2$ [3132].

Înrudite structural sînt și aliajele M_3Ga_7 : M = Pd, Pt [2287]. Probabil că de tip Fe_3Al este Cu_3Ga [1888], iar de tip Cr_3Si (*A*15) este Mo_3Ga [1949].

Rețeaua de tip CaF_2 o au : MGa_2 : M = Pt, Au [1890]. Se cunosc cîteva aliaje de tip $CuAl_2$: M_2Ga : M = Zr, Hf [2386]; $CuGa_2$ [893]; $CeAl_2Ga_2$ [3320]. În cele două din urmă aliaje galiul (și Al) formează rețeaua de antiprisme și golurile respective se ocupă de cupru respectiv, pe jumătate, din numărul golurilor antiprismatice, de ceriu.

Rețeaua de AlB_2 formează : MGa_2 : M = Ca, La [1732, 3179], Sr, Ba, Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er [3179], HoAlGa [3179].

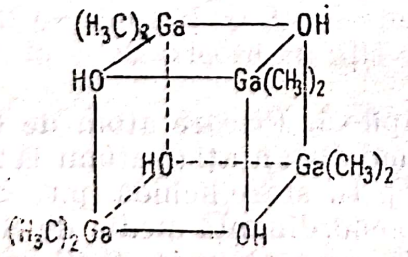
Într-un alt aliaj cu vanadiul V_2Ga_5 [2466], galiul se află în unele poziții în care are 8 vecini și în altele 2+8 vecini.

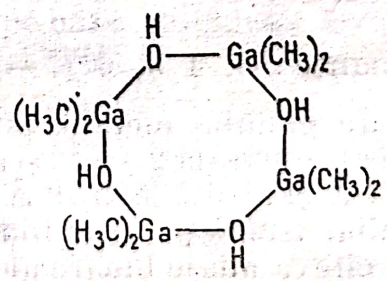
O structură deosebit de interesantă are diclorura de galiu, $GaCl_2$, formată din cationi monovalenți $Ga^{\oplus}$ și anioni de tetraclorogalat(III) într-o rețea în care $Ga^{\oplus}$ este anturat dodecaedric de 8 Cl de la 6 tetraedri $GaCl_4^{\ominus}$ diferiți, din care cauză formula corectă se scrie : $Ga^{\oplus}[GaCl_4]^{\ominus}$ [1050, 3247]. O asemenea rețea este proprie și *zirconului* sau *scheelitei*, în care doi dintre tetraedri sînt legați chelatic de metal, prin muchiile *a* ale dodecaedrului și alți 4 prin vîrfurile *B* ale acestuia (v. p. 205 și u.), astfel că formula de coordinație este $Ga^{[8]}Ga^{[4]}Cl_4^{[2+1]}$.

Se pare că și dibromura de galiu $GaBr_2$ este similară [3248]. Cu aceeași structură se cunosc halogenurile $Ga[AlX_4)$: X = Cl [704], Br [689].

S-a preparat tetranitrato-galatul(III) de nitroniu, $NO_2[Ga(ONO_2)_4]$ [1809], care conține anionul complex cu azotat *monocoordinat* la galiu, după cum indică spectrele Raman [1809].

Hidroxidul de dimetil-galiu se pare că este nerigid, astfel că i se poate atribui tetramerului o structură de *cușcă* (de tip cuban) sau de *inel* :





[3006]

Tetramerul analog al aurului este inelar și rigid [3006]. Alți tetrameri (pe lîngă dimeri și trimeri) derivă de la dimetil-galiu cu diverși radicali : $[(CH_3)_2GaR]_4$: R = H_2N, $(CH_3)_2N$, $(CH_3)_2P$, CH_3O, CH_3S, CH_3Se [2902]. Dimerul propionatului de dietil-galiu(III) este formulat de asemenea inelar cu 8 atomi : $[(C_2H_5)_2Ga(OOCC_2H_5)]_2$ [3132].

Dimerul etilsulfinatului de dietil-galiu(III) are structură analoagă: $[(C_2H_5)_2Ga(OOSC_2H_5)]_2$.

Din aceste puține date se poate conchide că octacoordinanța galiului este cunoscută azi numai în aliaje și la gradul de oxidare + 1.

4.13.4. INDIUL

Valențe: 1, (2), 3

49 In

Coordinanțe: 4, 5, 6, (7), 8, 12

Rețeaua indiului metalic este cea cubică compactă, puțin deformată [3177], dar după topire se pare că predomină coordinanța 8 [964]. Aliajele binare cu raport atomic 1 : 1 ale unor metale de tranziție cu Ni sau unele lantanide, sînt de tip *CsCl*: InM : M = Ni [199], Y, La, Pr, Tm, Yb [2092], Ho, Er [2091]. O structură defectă de *CsCl* are Ni_2In_3 [3181], în care o treime din pozițiile atomilor de nichel sînt neocupate. Se cunosc și aliajele ternare pentru indiu cu aceeași simetrie de coordinare în rețea ca și în *CsCl*: M_2TiIn : M = Ni [1303], Cu [1303, 1304].

Se cunosc aliaje cu rețeaua de tip *Cu_2MnAl*: Ni_2MIn : M = Mg, Ti[1911], Mn [1256]; Cu_2MIn : M = Ti [1911], Mn [2287].

„Faze β" formează aliajele Cu_4In și Ag_3In [2287], iar „faze γ" se cunosc pentru MIn : M = Mn, Ni, Cu, Ag, Au [1889].

Se cunosc structuri cubice cu interior centrat dezordonate, ca în aliajele CuIn și AgIn [1889].

O rețea înrudită are și un aliaj cu platinul, Pt_3In_7 [2287].

Alte aliaje binare au rețeaua de *NaTl* (vezi p. 127, 128): LiIn și NaIn [2287, 3179].

Structură de *CaF_2* revine pentru $AuIn_2$ [1890], iar cea de tip *$CuAl_2$* o au aliajele Th_2In [2132] și $AgIn_2$ [2287].

Dintre compușii *indiului trivalent*, unele rețele îl conțin octacoordinat. Dacă în structura granaților indiul poate ocupa goluri tetraedrice sau octaedrice (vezi de pildă [1676]), în rețele de tip *piroclor*, ionii de In(III) se plasează în poziții octacoordinate, ca în compușii: $In_2Ge_2O_7$ [2735]; $(Y_{1-x}In_x)_2Sn_2O_7$ [1352]; $In_2Pt_2O_7$ [1353].

Se cunoaște un pirocolor cu indiu în care acesta ocupă golurile octaedrice în rețea, Sm_2NbInO_7 [222].

Platinatul și germaniatul de indiu cu structura piroclorului se pot obține la temperatură și presiune înaltă (900—1600°C și 20—65 kilobari).

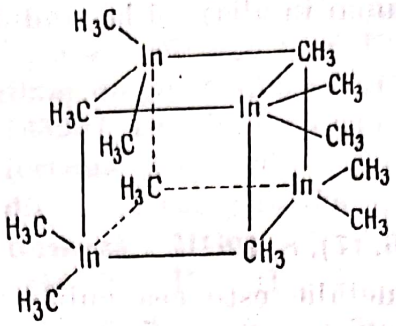
S-au preparat următorii aducți și tetrakis-azotați complecși

$[L]In(NO_3)_3$: L = [dipy], [ophen] [3040]; $M[In(NO_3)_4]$: M = Cs [2649], $(C_2H_5)_4N$ [3040]; $In(NO_3)_3N_2O_5$ (probabil $[In(NO_3)_4]NO_2$) [2649].

Analogii penultimului compus cu tetrametil-respectiv cu tetrapropil-amoniu nu s-au putut obține [3040]. Dacă azotatul funcționează bidentat, atunci toți acești compuși au indiul octacoordinat.

Trimetil-indiul este un solid fără tendință de a da aducți și s-a determinat că în stare solidă se prezintă ca tetramer în care e pentacoordi-

nat, fiind probabil de tip cuşcă în formă de *tetraedru tetrapiramidat* (dar nu exclusă structura inelară) :



Se cunosc şi derivaţi ai dimetil-indiului care sînt dimeri, trimeri sau *tetrameri* :

$[(CH_3)_2InR]_4$: R = H_2N, $(CH_3)_2N$, $(CH_3)_2P$, CH_3O, CH_3S, CH_3Se [2902].

În aceşti tetrameri structura poate fi ciclică sau de tip cuban (deformat).

În soluţie ionii de In(III) complexează acizi organici pînă la 4 moli la un mol de metal. S-au determinat constantele de stabilitate K_1-K_4 cu acizii, formic, acetic, propionic şi glicolic [2938]. Este probabil că în complecşii 1 : 4, indiul(III) să fie octacoordinat :

$[In(OOCR)_4]^{\ominus}$: R = H, CH_3, CH_3-CH_2, $CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}$

Cele cîteva date arată că octacoordinanţa indiului este întîlnită la aliajele acestui element, pe cînd în compuşii chimici numărul de coordinaţie 8 constituie structuri excepţionale.

4.13.5. TALIUL

Valenţe : 1, (2), 3

81 Tl

Coordinanţe : 4, 5, 6, 8, 12

Taliul metalic are o structură hexagonal compactă. Se pare că acest element poate să-şi asume şi o structură cubică cu interior centrat [1886]. Multe aliaje binare ale acestui metal, în raport atomic 1 : 1, sînt cu reţea de *CsCl*, ca de pildă :

MTl : M = Li, Mg [2431, 3179], Ca [1887, 3179], Sr [3179], Sb, Bi [3183], La, Nd, Tb [1706], Eu, Yb [563, 1706], Ho, Er [1706, 2091], Tm [1706, 2092]

O structură înrudită, cubică cu interior centrat, revine aliajului cu sodiul, NaTl [2288, 3179] (vezi fig. 77), care e structură de referinţă.

Se cunoaşte un aliaj de *tip CsCl-ternar*, Li_2HgTl [2287], şi unul de tip $CuAl_2$, $PtTl_2$ [2666].

Octacoordinanţa taliului(I). Compuşi de tip ionic, cu structură de *CsCl* sînt : TIX : X = Cl [1182, 3155, 3175], Br [1182, 3155], I (roşu) [152, 1182], CN [3155, 3175].

Structura *scheelitei* o are perrenatul de taliu(I) peste 123°C, $TlReO_4$ [1394], iar structură de Th_3P_4 au soluțiile solide ale calcogenurilor de taliu(I) și lantan pînă la compoziția maximă în Tl(I) următoare : $TlLa_5E_8$: : E = S, Se, Te [2369].

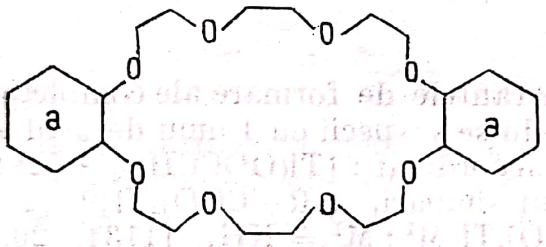
Probabil că aceeași rețea revine și unei ioduri de taliu(I) cu ceva TlI_2 sau TlI_3 : Tl_3I_4 [1688].

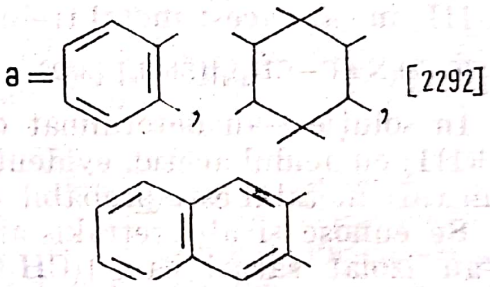
Multe săruri de taliu(I) formează aducți cu 4 moli de tiouree, în care taliul este octacoordinat. Poliedrul este descris a fi *antiprismă pătratică* deformată [3074] sau cub deformat [353] sau prismă rombică deformată [354] (care ar putea fi dodecaedru). Astfel de săruri sînt :

$Tl[\mu\text{-}SC(NH_2)_2]_4X$: X = Cl, Br, I, NO_2, NCS [354], NO_3, ClO_4 [353, 354, 3074], ClO_3 [2035], H_2PO_4 [3074] ; $Tl_2[\mu\text{-}SC(NH_2)_2]_8X$: X = CO_3, SO_4 [354].

Structura cristalină a dihidrogen-fosfatului de tetratiouree-taliu(I) este alcătuită din coloane de ioni taloși, anturați antiprismatic deformat la fel ca în complecșii de tio-uree ai percloratului și azotatului talos. Anionii $ClO_4^{\ominus}$ și $NO_3^{\ominus}$ ocupă poziții de maximă împachetare, pe cînd $PO_4H_2^{\ominus}$ le ocupă pe acelea mai favorabile legăturilor de hidrogen.

S-au putut obține complecși octacoordinați de la triiodura și tiocianatul de taliu(I) cu octaeterii ciclici de tipul

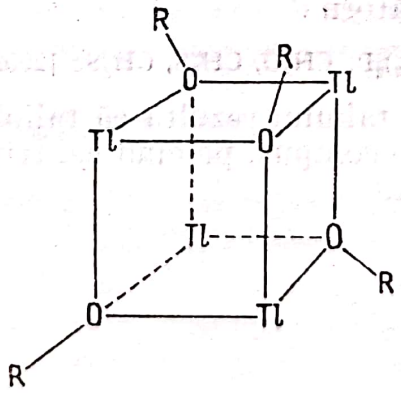




[2292]

și de tipul tetrabenzo(24)-corona(8) [2294].

Alcoxizii de taliu(I) sînt tetrameri cu structuri de tip *cușcă*, asemănător *cubanului* :



R = CH_3 [705], C_2H_5 [1925, 3174]
n – C_3H_7 [1925], $C_6H_5CH_2$ [2773]

Benzilatului de taliu(I) i s-a atribuit inițial o formulă ciclică dar este probabil că se comportă și acesta ca și ceilalți alcoxizi.

Se cunosc rețele de tip *piroclor* care conțin Tl(I) octacoordinat ce derivă de la fluoro-diuranați(V) : $TlMU_2O_6F$: M = Sr, Ba, Pb [1556]. Tl(I) este conținut cu N.C. = 8 și cu N.C. = 11 în compușii izomorfi

$PbTlAgAs_2S_5$ [1933] și $PbTlCuAs_2S_5$ [2953], în care un grup PbTl are N.C. = 8 (în care predomină atomi de Pb) și alt grup PbTl are N.C. = 11 (în care predomină atomi de Tl).

Compușii taliului(II) sînt de fapt compuși în care există cantități echiatomice de Tl(I) și Tl(III). Coordinanța tetraedrică revine Tl(III) și coordinanță dodecaedrică are Tl(I) în dibromură, $TlBr_2$, și probabil în diclorură, $TlCl_2$, într-o rețea asemănătoare *zirconului* sau *scheelitei*: $Tl[TlX_4]$: X = Cl [3174], Br [1292], formula coordinativă fiind: $Tl^{[8]}Tl^{[4]}X^{[2+1]}$: X = Cl, Br.

Sulfura de taliu, TlS, și seleniura respectivă sînt alcătuite similar din Tl(I) și Tl(III): $Tl[Tl(\mu\text{-}S)_2]$ [1236]; $Tl[Tl(\mu\text{-}Se)_2]$ [1567]. Tl(III) formează cu atomii de calcogen lanțuri de tetraedri uniți prin muchii opuse, similare cu polimerul $(BeCl_2)_n$ între lanțurile de tetraedri plasîndu-se ionii $Tl^{\oplus}$ în poziții octacoordinate (probabil dodecaedrice).

Octacoordinanța taliului(III) este mult mai rar întîlnită. Structura *piroclorului* o are diplatinatul(IV) de ditaliu(III) obținut la 800—1600°C și la presiuni de 20—60 kilobari; asemănător se obține și digermaniatul analog: $Tl_2Pt_2O_7$ [1351, 1353] și $Tl_2Ge_2O_7$ [2735].

Se cunoaște o fluorură complexă de bariu și taliu(III) cu structură de UO_3: $BaTl_6F_{20}$ [1231].

S-a obținut un hexacloro-stibiat(V) de dicloro-hexaacetonitril-taliu(III) în care acest metal trebuie să-și asume coordinanța 8:

$$[Cl_2Tl(N{\equiv}C{-}CH_3)_6][SbCl_6]\ [3326]$$

În soluție s-au determinat constantele de formare ale complecșilor de Tl(III) cu acidul acetic, evidențiindu-se și specii cu 4 moli de acid acetic, în care metalul este probabil octacoordinat: $[Tl(OOCCH_3)_4]^{\ominus}$ [2848].

Se cunosc și alți tetrakis-anioni similari, $[(R{-}COO)_4Tl]^{\ominus}$ [2006] și s-au izolat săruri ca: $[(CH_3COO)_4Tl]M^I$: $M^I = NH_4$ [1134, 2006], Tl^I [2006]. Trinitratul de taliu formează aducții cu 2,2′-dipiridil și cu 1,10-fenantrolină în raport molar de 1:1: $[L]Tl(NO_3)_3$: L = [dipy], [ophen] [928].

Derivații dimetil-taliului(III) formează oligomeri. Tetramerii pot fi fie ciclici, fie de tip cuban, ca următorii:

$[(CH_3)_2TlR]_4$: R = H_2N, $(CH_3)_2N$, $(CH_3)_2P$, CH_3O, CH_3S, CH_3Se [2902].

Din cele cunoscute din chimia taliului rezultă că taliul monovalent este octacoordinat în multe tipuri de compuși pe cînd cel trivalent asumă această coordinanță numai ocazional.

4.14. GRUPA IV A

4.14.1. CARBONUL

Valențe: (2), 4

6 C

Coordinanțe: 1, 2, 3, 4, (5—8)

Coordinanța carbonului în stare elementară este 4-tetraedrică în diamant și 3-plan-triunghiulară în grafit, care spre deosebire de diamant,

poate fi mai mult sau mai puțin dezordonat (planurile de atomi nu întotdeauna urmează o succesiune riguros hexagonală). Se cunosc două carburi cu rețeaua *fluorurii de calciu*. În dicarbura de uraniu de temperatură înaltă UC_2 [141, 3279] carbonul ocupă pozițiile tetraedrice impunînd astfel uraniului formal octacovalență. Dimpotrivă, în carbura de diberiliu Be_2C [702, 1890] carbonul este acela care ocupă pozițiile de octacoordinare cu atomii de beriliu, aceștia plasîndu-se ei în pozițiile tetraedrice de coordinare. Dealtfel acesta pare să fie singurul compus al carbonului în care i se poate atribui coordinanța 8 cubică.

Coordinanță *antiprismatică pătratică* are carbonul în rețelele unor aliaje ca de pildă :

$Cr_{23}C_6$ [377, 1395, 3212, 3213], $Cr_{21}W_2C_6$, $Mn_{23}C_6$, $Fe_{21}Mo_2C_6$ și $Fe_{21}W_2C_6$ [3212].

Se cunosc și rețele de același tip cu substituții izomorfe, ca $(Cr,Fe)_{23}C_6$ [1010, 1212], $Fe_{23}(B,C)_6$ și $(Cr,Fe)_{23}(B,C)_6$ [377].

Un exemplu pentru substituție izomorfă ce corespunde formulei cu dublă substituție este $(Cr_{0.24}Fe_{0.76})_{23}$ $(B_{0.5}C_{0.5})$ [377].

Înrudite cu acești compuși interstițiali sînt aliajele de tip W_3Fe_3C [3213].

Coordinanță *dodecaedrică* are probabil carbonul în carbura de aluminiu Al_4C_3 de tip anti-Th_3P_4 ca și în Sc_4C_3 [1662] care este cubic [1662].

Alte coordinanțe neobuișnuite ale carbonului sînt hexacoordinanța trigonal-prismatică din cementită, Fe_3C [1839], sau hexacoordinanța octaedrică într-un carbonil al ruteniului (v. p.535) sub formă de aduct cu mestitilena : $Ru_6(CO)_{16} \cdot (H_3C)_3C_6H_3$ [1936]. Carbon pentacoordinat se întîlnește de pildă într-un carbonil de fier, $Fe_5(CO)_{15}C$ [411], în care un atom de carbon este coordinat la cinci atomi de fier dispuși la vîrfurile unei piramide pătratice (v. p.532).

Un alt carbonil de fier sub formă de aduct cu doi moli de tolan (difenil-acetilenă) conține carbon pentacoordinat :

$(C_6H_5C_2C_6H_5)_2Fe_3(CO)_8$ [806].

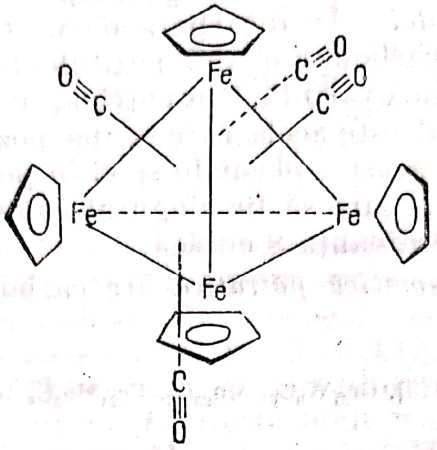
Coordinanța 5 revine carbonului în compuși cu carbon de punte ca în $[Al(CH_3)_3]_2$ care conține doi atomi de carbon de punte, implicați în legături tricentrice.

Se cunosc mulți compuși cu structură de tip cușcă în care carbonul este penta- sau hexacoordinat. Astfel de compuși sînt carboranii între care se disting structuri de tip cușcă octaatomică, antiprismatică sau dodecaedrică (v. p. 564) [843, 1277, 1278, 1287, 1652, 2969, 2970, 2971, 3229, 3300].

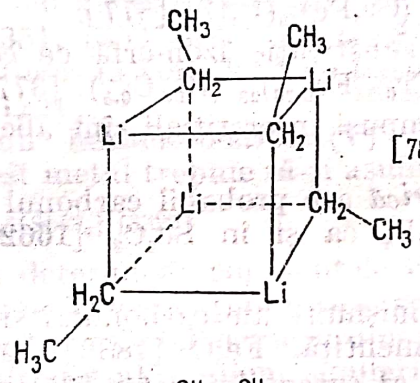
Structuri de tip cușcă cu formă de cub deformat care mai degrabă poate fi privit ca *tetraedru tetrapiramidat*, au unii tetrameri organometalici.

Scanned with OKEN Scanner

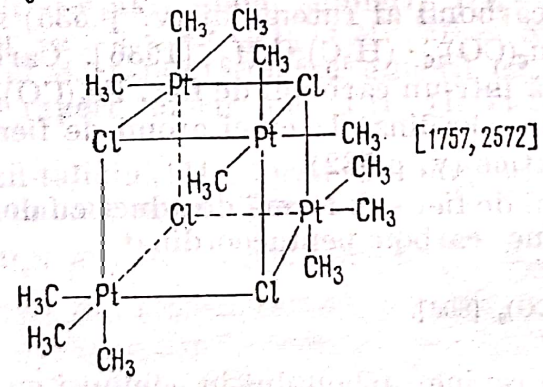
Astfel de tetrameri sînt carbonil-ciclopentadienil-fierul, etil-litiul sau clorura de trimetil-platin :



[1592]

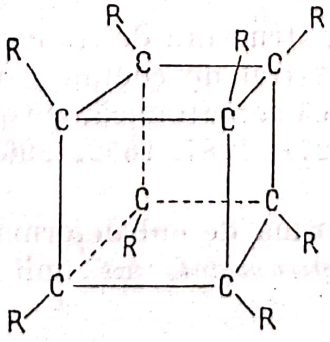


[787,3008]



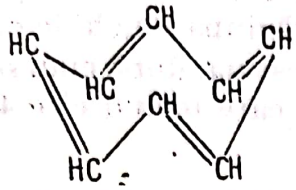
[1757, 2572]

Structura cubică ar avea o hidrocarbură C_8H_8 *cubanul* și derivații săi C_8R_8, aceştia cunoscîndu-se ca substanțe :

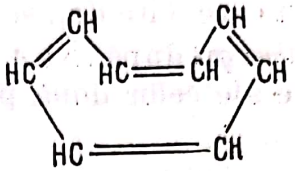


R=H [873]
R=C_6H_5 [1960]

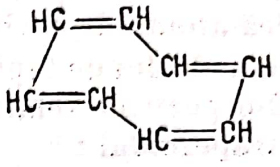
Izomer (de valență) cu cubanul este hidrocarbura ciclică cu 4 duble legături „conjugate", ciclooctatetraena, C_8H_8, al cărei ciclu nefiind plan, i s-au atribuit mai multe formule de conformație :



Formă de coroană tip antiprismatic (inelar ca și S_8)



Formă vană



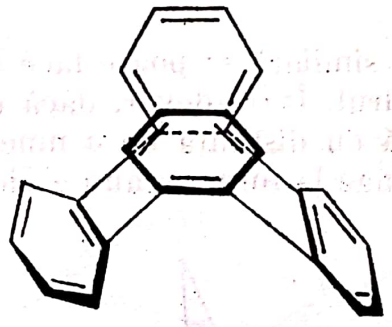
Formă scaun

Numeroși complecși organo-metalici au fost caracterizați ca derivînd de la forma vană sau forma scaun. De pildă, cu ciclopentadienil-cobalt sau cu diiodură de platin, forma vană se poate coordina chelatic prin două *duble legături diametral opuse* : $(C_8H_8)Co(C_5H_5)$ [711] și $(C_8H_8)PtI_2$ [1485].

Forma scaun se poate implica în legături chelatice prin două *duble legături vecine*, de pildă în complexul cu tricarbonil-fierul, $(C_8H_8)Fe(CO)_3$ [180]. În acest complex cei 4 atomi de carbon care se coordinează la fier sînt coplanari.

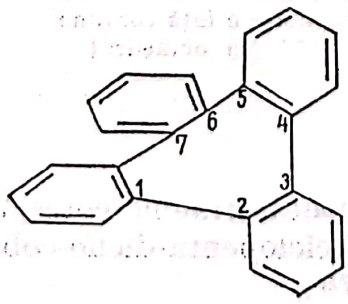
Se cunosc și complecși în care numai o singură dublă legătură se coordinează la metal ca de pildă în complexul cu clorură cuproasă : $(C_8H_8)CuCl$ [155].

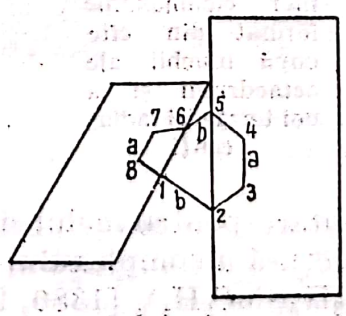
Forma vană a ciclului de 8 atomi se recunoaște și în tetra-*p*-fenilen, $C_{24}H_{16}$



[1529]

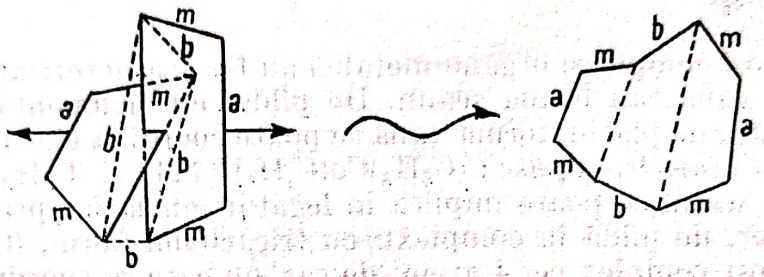
Acest element de structură se consideră a se repeta în mod dezordonat în „grafitul amorf" ce se obține din C_6I_6. Dar tetra-*o*-fenilenul și-ar putea închide ciclul și altfel și anume din două molecule de bifenil, de pildă, care ar realiza o îmbinare pe direcții perpendiculare :





1–2 și 5–6=b
2–3, 4–5, 6–7 și 8–1=m.
3–4 și 7–8=a
(notații Hoard)

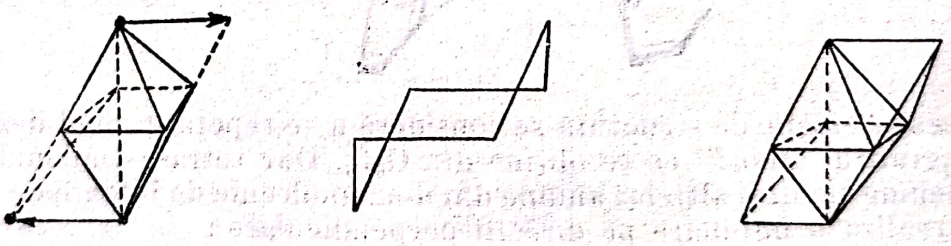
Neregularitatea ar putea proveni deci şi din faptul că plane diferite de carbon grafitic s-ar lega unele de altele pe direcţii perpendiculare. Este interesant a se urmări conformaţia unui astfel de ciclu. Acest ciclu este topologic înrudit cu *dodecaedrul*; în schema de mai sus numerotaţia ciclului indică atomii de carbon care, cîte doi, se leagă după muchiile *a*, *b* şi *m* ale dodecaedrului de fapt *alungit* după axa $\bar{4}$ a acestuia, după cum se poate vedea din poziţiile relative ale celor două plane care includ cîte 4 atomi situaţi trapezoidal :



dodecaedru trigonal cu cele două plane de 4 atomi ⊥ reciproc

inel dodecaedric trigonal „alungit" obţinut după îndepărtarea celor două plane (după indicaţia săgeţilor)

O corelare topologică similară se poate face şi în cazul mai simplu al ciclohexanului cu octaedrul. Într-adevăr, dacă două vîrfuri opuse ale octaedrului se îndepărtează cu distanţa de o muchie, paralel cu planul atomilor ecuatoriali, se ajunge la forma scaun a ciclohexanului :



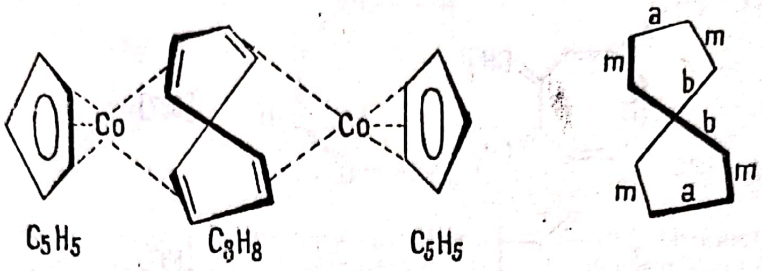
octaedru

inel ciclohexanic format din cîte două muchii ale octaedrului şi a doi tetraedri adiacenţi

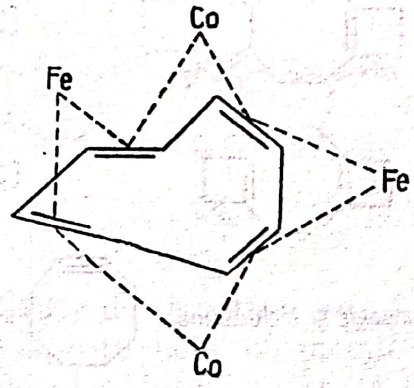
doi tetraedri cu cîte o faţă comună cu octaedrul

O astfel de reprezentare pentru inelul ciclooctatetraenic corespunde unor determinări de structură a complexului di(ciclopenta-dieno-cobalt)-μ-ciclooctatetraenă, $\mu\text{-}C_8H_8(CoC_5H_5)_2$ [1380, 2276].

În acest complex s-a găsit că ciclooctatetraena nu are nici conformaţia scaun şi nici vană, ci aceea care se poate reprezenta astfel :



Muchiile corespunzătoare dodecaedrului s-au notat cu literele aferente (după notaţia lui Hoard). Astfel se pot urmări poziţiile legăturilor duble, ele ocupînd muchiile *m*. Fiecare atom de cobalt se plasează în complex astfel ca să funcţioneze acceptor la cîte un lob π (al legăturilor perpendiculare între ele) de la cele două plane perpendiculare de C_4 — (aceştia fiind uniţi între ei prin legături π tetracentrice, fiind coplanari) iar legăturile realizate prin muchiile *b* fiind numai σ. O astfel de reprezentare ar fi mai apropiată de realitate decît reprezentările prin forma vană a inelului octaatomic. Mai mult, aceeaşi conformaţie poate explica şi complecşii în care cele două duble legături ce se coordinează la metal provin de la 4 atomi de carbon coplanari, cum este cazul coordinării tricarbonil-fierului (pentru care s-a formulat conformerul scaun al ciclooctatetraenei, p. 577). În acest fel acelaşi conformer se poate coordina la metal chelatic în două moduri diferite, ca în exemplele date cu cobalt şi fier. Poziţiile de coordinare se pot arăta deci astfel :

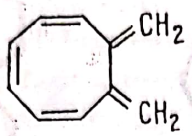


Acest model are dealtfel şi avantajul reprezentării ciclooctatetraenei prin cîte două grupuri C_4 legaţi între ei prin legături tetracentrice ca şi în butadienă.

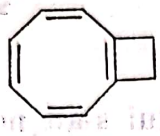
Bineînţeles că nu pot fi excluse şi alte conformaţii pentru ciclooctatetraenă în complecşi de alt tip dar se pare că acesta este relativ cel mai stabil conformer.

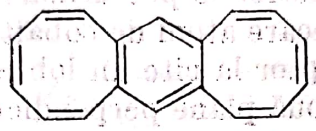
Alte cicluri octaatomice ale hidrocarburilor pot fi cele cu trei, două, una sau nici o legătură dublă C_8H_{10}, C_8H_{12}, C_8H_{14} şi C_8H_{16} ca şi derivaţii lor.

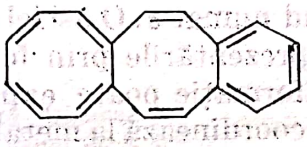
Asemenea cicluri interesante, obținute în ultima vreme, sînt de pildă :

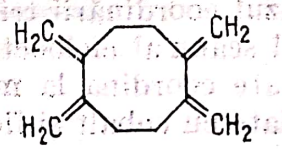


[897]

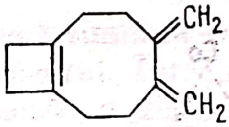

[897]


[897]

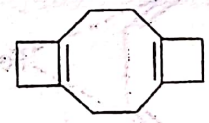

[897]



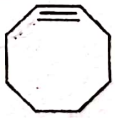
[373]



[373]

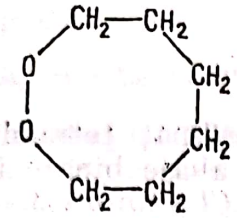

[373]

Se cunoaște și ciclooctina

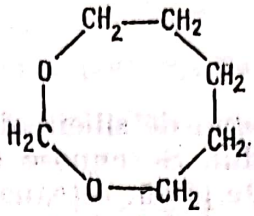

[1227]

Cele cu legături duble pot forma și ele complecși π. Carbonul poate forma un mare număr de compuși heterociclici octaatomici și anume cu un heteroatom ca O, S, Se, Te, N, P, As, Si etc. sau mai mulți heteroatomi. În acest caz se pot ivi izomerii după pozițiile heteroatomilor în ciclu. Dacă sînt doi heteroatomi în ciclu aceștia pot fi ai aceluiași element sau ai elementelor diferite. De pildă, cu doi atomi de oxigen, dioxaciclooctanul poate fi un dieter sau poate să fie un derivat al apei

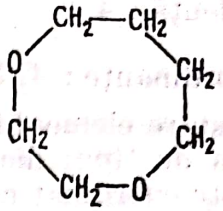
oxigenate



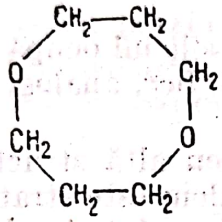
hexametilen-peroxid
1,2-dioxaciclooctan



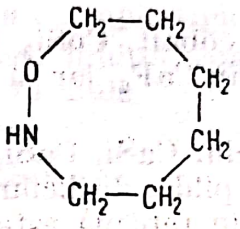
pentametilen-formal
1,3-dioxaciclooctan



dieterul tetrametilenic
al etilenglicolului
1,4-dioxaciclooctan



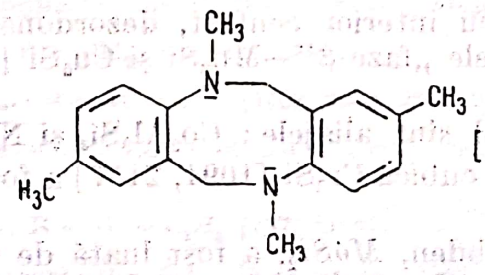
dieterul ciclic al
1,3-propilenglicolului
1,5-dioxaciclooctan



etc

hexametilen derivatul
hidroxil-aminei

Cicluri octaatomice se pot forma și prin condensări cu inele aromatice, de pildă :



[1213]

Mulțimea posibilităților de structură este foarte mare. Un exemplu interesant, printre acestea, este ciclul cu metale ca aluminiu și galiu, în dimerul propionatului de dietil-aluminiu și de dietil-galiu [3132]. Este interesant anionul bivalent al tetraoxo-tetracarbonatului $[C_4O_4]^{2\ominus}$ [711], probabil de tip cușcă (cubică ?).

O curiozitate a carbonului tetraedric este aceea a formării a patru legături σ cu 4 atomi de mercur dînd compuși surprinzător de stabili ca de pildă $C(HgI)_4$ și $C(HgOOCCH_3)_4$ [1947], (vezi p. 561).

Dacă atomul de carbon nu este octacoordinat decît în unele carburi, ca acelea de beriliu sau de alte metale, în schimb poate constitui cuști și inele octaatomice în număr extrem de mare, el însuși sau împreună cu unul sau mai mulți atomi ai altor elemente.

4.14.2. SILICIUL

Valență : 4

14 Si

Coordinanțe : 4, 5, 6, 8

În stare elementară, atomii de siliciu sînt coordinați tetraedric, într-o rețea de tipul diamantului. Se cunosc cîteva aliaje binare în care siliciul este coordinat cubic. De pildă, rețeaua de *CsCl* o îmbracă siliciura de itriu : YSi [2658], iar de tipul *CsCl-ternar* este $Co_{13}V_3Si_5$ [1099].

Un alt aliaj este descris a fi de tip Cu_2MnAl : Co_2MnSi [1099].

Structura de tip CaF_2 revine siliciurii de dimagneziu : Mg_2Si [2214, 3164].

Aceeași rețea se atribuie și siliciurilor de calciu și de toriu : M_2Si : M = Ca, Ba [2498].

Într-un aliaj de cobalt, $CoSi_2$ [2498], siliciul ocupă golurile tetraedrice din rețeaua de tip CaF_2, iar în cel de fier, analog, β-$FeSi_2$ [852] există distorsionare.

Siliciurile de calciu, CaSi, $CaSi_2$, sînt cu altă structură decît siliciurile de Mg și Sr. De pildă, disiliciura de calciu este stratificată pe cînd în disiliciura de stronțiu rețeaua este *cubică cu interiorul centrat* : $SrSi_2$ [1475, 1667], o structură puțin deformată (6Sr sînt la 3,21 Å și 2 la 3,43 Å vecini cu Si) în care atomii de stronțiu sînt coordinați cu încă 6Si, ceea ce revine la o anturare [$SrSi_8Si_6$] de forma dodecaedrului romboidal.

Aceeași structură cubică cu interiorul centrat revine siliciurii de trimangan în care atomii sînt plasați dezordonat : Mn_3Si [1730, 2287, 3164]. Siliciura de trifier Fe_3Si [2287, 3164] are însă aceeași rețea ocupată în mod ordonat ca și atomii din Fe_3Al (v. p. 566).

Structuri cubice cu interior centrat, dezordonate, se mai cunosc pentru CuSi [1889], unele „faze β"—Mn_3Si și Cu_5Si [2287], unele „faze γ"—CuSi [1189].

Înrudite structural sînt aliajele : $Co_3Al_3Si_4$ și $Ni_3(Al,Si)_7$ [860].

Aliajul de simetrie cubică Cr_3Si [1094, 2157] a fost luat ca rețea de referință.

Disiliciura de molibden, $MoSi_2$, a fost luată de asemenea rețea de referință și se cunosc aliajele : MSi_2 : M = Mo, W, Re [2287] și, probabil, $SrSi_2$ descris mai înainte.

Coordinare *antiprismatic-pătratică* în rețea de tip $CuAl_2$ există pentru siliciu în aliajele : Zr_2Si [927, 2287], Hf_2Si [2178] și Ta_2Si [1582, 2287].

În aliajul de același tip $CeMg_2Si_2$ [3320], siliciul (și magneziul) asigură octacoordinanță pentru ceriu care ocupă golurile antiprismatice din două în două straturi.

Rețeaua de tip *FeB* o au aliajele MSi : M = Th [1462], U, Pu [2287] Zn [2157, 2287].

Aliaje de tip AlB_2 formează :

β-MSi_2 : M = Th [3179], U [1732, 3179]; Pu_2Si_3 [3179]; MCuSi : M = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Er [2485]; $M_3Cu_2Si_4$: M = Ca, Sr, Y, La—Nd, Sm, Gd—Tm [2485].

Scanned with OKEN Scanner

Forma α a aliajului $ThSi_2$ a fost luată de asemenea ca rețea de referință. Se cunosc mai multe aliaje ale siliciului cu această rețea [2287], ca de pildă :

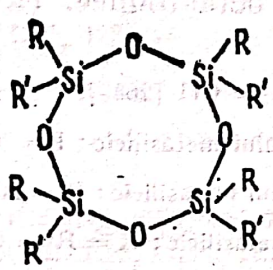
MSi_2 : M = La, Ce, Pr, Nd, (α)Th, (α)U, Np, Pu [1732, 3179].

Un aliaj al siliciului cu gadoliniul prezintă coordinație variabilă în rețea printre care siliciul are și N.C. = 8 : Gd_5Si_4 [1419].

Octacoordinanța siliciului se limitează doar la aceste exemple cunoscute, cu caracter de aliaje.

Compușii covalenți ai siliciului cu atomii tetracoordinați (foarte rar penta- sau hexacoordinați) pot forma *inele*, *cicluri* printre care cele octaatomice sînt dintre cele mai frecvente. Astfel de inele comportă atît compușii obținuți pe cale de sinteză cît și multe clase de silicați naturali. În cele ce urmează se prezintă cîteva exemple tipice.

Compuși monociclici. Tetramerii multor compuși ai siliciului sînt formați din cicluri octaatomice de formulă



Astfel de tetrameri (ca și trimeri și alți polimeri) formează :

— siloxanul (antiprismatic, $S_4-\bar{4}$) : R = R′ = H [1110],

— metilsiloxanul : R = CH_3, R′ = H [2616],

— dimetilsiloxanul : R = R′ = CH_3 [1408, 2500, 2828, 2830, 2880, 3165],

— amestecurile de metil- și dimetil-siloxan în rapoarte molare de 3 : 1, 1 : 1 și 1 : 3 [2828, 2830],

— dietil-siloxanul : R = R′ = C_2H_5 [737, 3165],

— etil-*n*-butil-siloxanul : R = C_2H_5, R′ = *n*-C_4H_9 [2357],

— di-*n*-butil-siloxanul : R = R′ = *n*-C_4H_9 [2357],

— metil-fenil-siloxanul : R = CH_3, R′ = C_6H_5 [1761],

— difenil-siloxanul : R = R′ = C_6H_5 [1595, 1596],

— di-(*p*-tolil)-siloxanul : R = R′ = *p*-CH_3—C_6H_4 [2344].

Se cunosc și derivați de substituție ai tetramerilor de acest fel cînd trei atomi de siliciu au R = R′ = CH_3 iar al patrulea are R = CH_3 iar R′ = clormetil, CH_2Cl [2830], trimetil-sil-oxa : $(CH_3)_3SiO$ [2830] sau trietil-sil-oxa : $(C_2H_5)_3SiO$ [77].

Alți tetrameri formează :

— metil-clor-siloxanul : R = CH_3, R′ = Cl [2828, 2830],

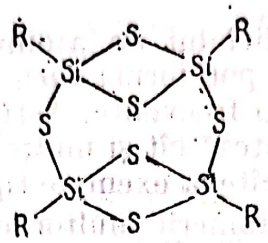
— etil-clor-siloxanul : R = C_2H_5, R′ = Cl [2828, 2830],

— diclor-siloxanul: R = R′ = Cl [2474, 2679, 3021],

— dibrom-siloxanul: R = R′ = Br [2680],

— diclor-sil-tianul, în care R = R′ = Cl iar atomii de oxigen sînt înlocuiți prin sulf [2678].

Derivații alchilici nu formează tetrameri cu inele octaatomice ce conțin sulf. Se cunosc compuși de compoziție $R_4Si_4S_6$ cărora li s-a propus structura următoare:



[912]

Tetrameri cu cicluri octaatomice, ca în formula generală de la p. 583, se cunosc și de la

— acidul metasilicic: R = R′ = OH [2683],

— sarea tetrapotasică a acidului metasilicic: R = OH, R′ = O [707],

— sarea de Na_2FeTi, a acidului metasilicic: R = R′ = O [1241, 2916].

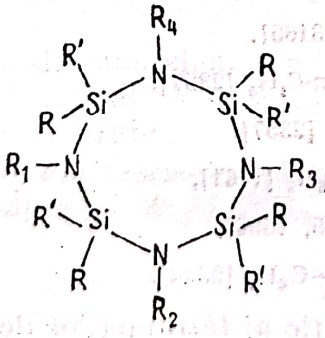
— esterul etilic al acidului metasilicic: R = R′ = C_2H_5O [3020],

— esterul *n*-butilic al acidului metasilicic: R = R′ = *n*-C_4H_9O [1423],

— esterul izopropilic al acidului metasilicic: R = R′ = $(CH_3)_2CHO$ [2685],

— esterul 2-butilic al acidului metasilicic: R = R′ = $C_2H_5CH(CH_3)O$ [2685].

S-au obținut cicluri octaatomice cu siliciu și azot în *ciclotetrasilazani*, cînd atomii de oxigen sînt înlocuiți prin grupări NH, iar R = R′ = CH_3 [422, 2836], C_2H_5 [2836].



R = R′ = C_2H_5
$R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = H$ [2836]

Astfel de cicluri se pot sintetiza, cu radicali alchil atît la atomii de siliciu cît și la cei de azot, formînd obiectul unor serii de lucrări [3113]. De pildă compusul $C_{11}H_{34}N_4Si_4$, denumit rațional, 1,1,2,3,3,4,5,5,6,7,7-hendecametil-tetraaza-2,4,6,8-tetrasilaciclooctan, conține un singur atom de azot nemetilat:

R = R′ = CH_3, $R_1 = R_2 = R_3 = CH_3$ și $R_4 = H$ [3113].

S-au preparat și alți derivați ai acestui ciclu în care : $R = R' = CH_3$; $R_1 = R_2 = CH_3$; $R_3 = R_4 = n\text{-}C_3H_7$ [3114], precum și cicluri în care gruparea $>SiRR'$: din poziția 7 este înlocuită prin alte grupări : X. Așa sînt compușii în care :

– $R = R' = CH_3$, $R_1 = R_2 = CH_3$, $R_3 = R_4 = n\text{-}C_3H_7$, $X = SiCH_3(CHCH_2)$, $GeCl_2$ sau BC_6H_5 [3114]

– $R = R' = CH_3$, $R_1 = R_2 = CH_3$, $R_3 = R_4 = C_2H_5$, $X = PC_2H_5$ sau PC_6H_5 [3114].

Se cunosc și imide ciclice, ale unor esteri ai acidului silicic, tetrameri : $R = R' = OR$, $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = H$ [2687].

Tetramerul N-triclorsilil-diclorsil-azanului face parte din aceeași clasă de heterocicli : $R = R' = Cl$ $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = SiCl_3$ [2681].

S-au sintetizat compuși cu cicluri octaatomice constituite din trei feluri de atomi, ca de pildă cei cu siliciu, oxigen, azot — siloxazanii —, cu siliciu, oxigen și sulf sau cu siliciu, oxigen și zinc de compoziție :

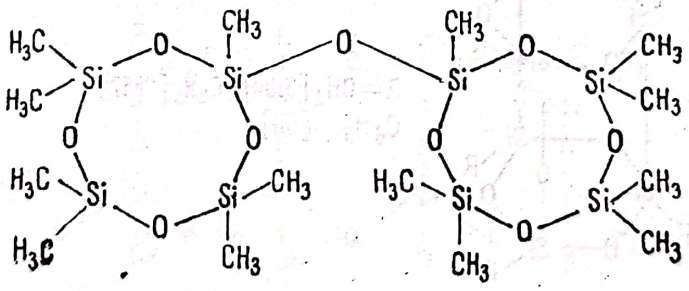
$[HNSiR_2OSiR_2]_2$: $R = CH_3$, C_2H_5 [2830]

$[SSi(CH_3)_2OSiO_2]_2$ [2651]

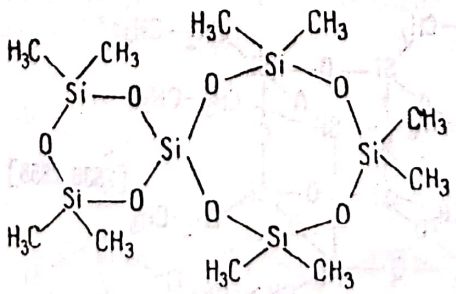
$[ZnOSi(OC_2H_5)_2O]_2$ [747]

Compuși policiclici. Se disting compuși *oligociclici* care sînt substanțe definite din punct de vedere chimic, căci, fiind alcătuite din molecule — sau ioni — de tip unitar, le corespund proprietăți nete, apoi compuși *policiclici*, deci polimer omologi, lanțuri, plane sau rețele tridimensionale.

Siloxanii biciclici pot avea o punte de oxigen sau un atom de siliciu în comun, generînd *sisteme spiranice* :

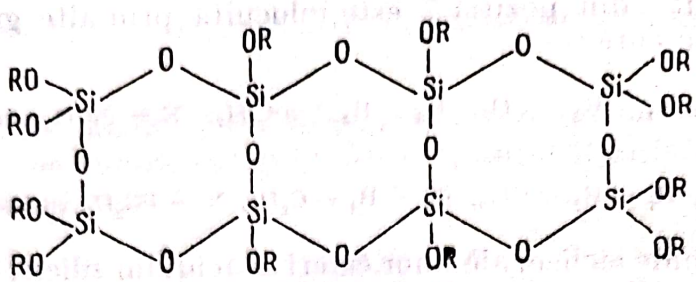


[2829]



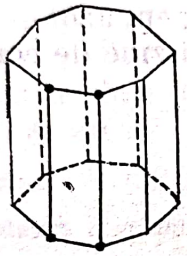
[2261, 2552]

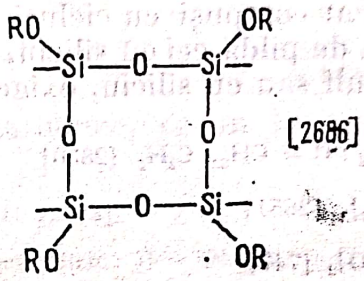
S-au putut prepara esteri ai acidului polisilicic cu cicluri condensate, de pildă :



[2686]

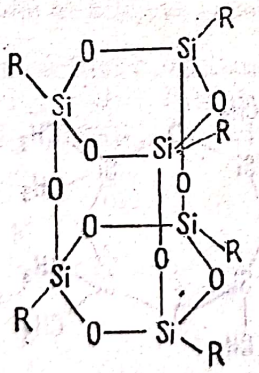
sau de tip cușcă, de pildă în formă de prismă octagonală :



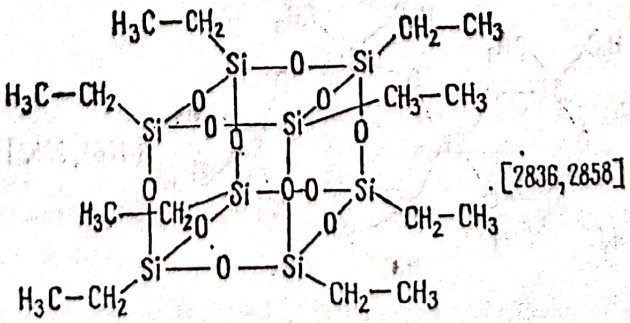


[2686]

în care fiecare muchie este o punte Si—O—Si și fiecare colț este >Si—O—R. Inelele octaatomice se situează pe fețele laterale ale prismei. Astfel de cuști formează și silsescvioxanii, hexameri și octameri alchilici și arilici :

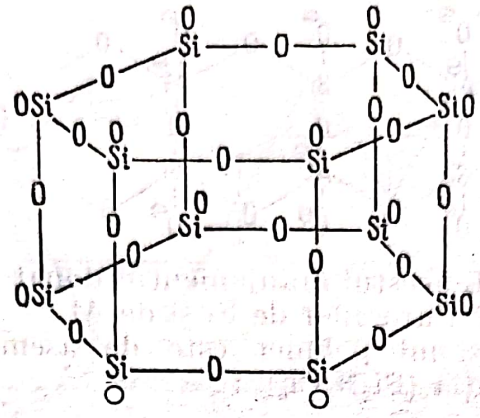


R = CH_3 [3109], C_2H_5 [2857] C_6H_5 . [78]



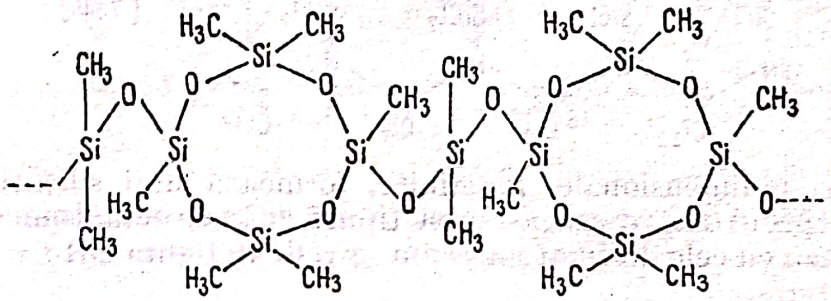
[2836, 2858]

Compușii ionici $Ca_2K[(Be,Al)Si_4O_{10}]_3$ conțin de asemenea cușca $Si_{12}O_{30}$ în formă de prismă hexagonală care constă din inele cu 8 și cu 12 atomi :



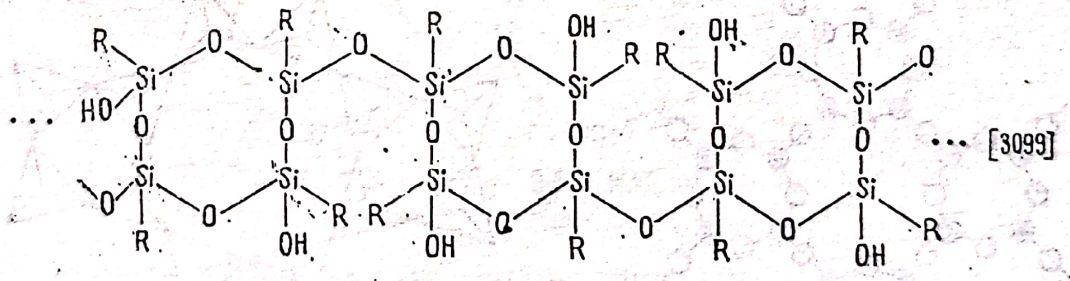
[260]

Polimeri filiformi cu inele octaatomice se formează din metil-silan-triol și dimetil-silan-diol, prin eliminare de apă :



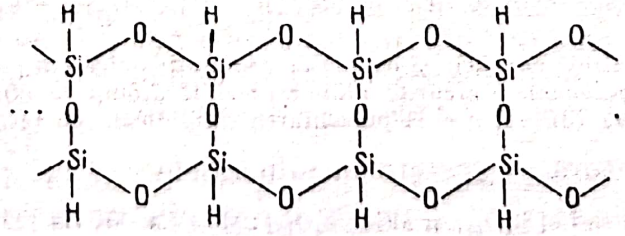
[2829]

Lanțuri cu inele octaatomice izolate se formează și din alchil-silan-trioli :



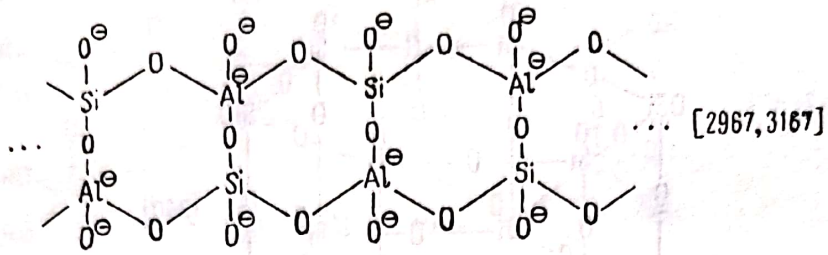
[3099]

Pentru R = H nu se poate surprinde un astfel de polimer întrucît se elimină spontan apă și rezultă un produs ciclic octaatomic *condensat* liniar, de compoziție $(H_2Si_2O_3)_x$:



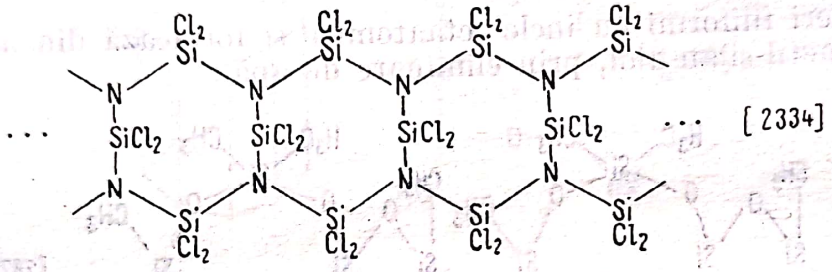
[239,240,1016]

Aceeaşi structură o are şi un silico-aluminat de aluminiu Al_2SiO_5 sau $Al[AlSiO_5]$ care se poate deduce din formula de mai sus dacă atomii de H se înlocuiesc cu cei de oxigen şi jumătate din atomii de Si cu Al :



În silicatul natural, acestui aranjament ordonat i se opune repartiţia statistică, neregulată a atomilor de Si şi de Al.

Hexaclortrisila-diazanul polimer este de asemenea cu structură analoagă avînd compoziţia $(Si_3N_2Cl_6)_x$:



Straturi bidimensionale, indefinite, formează unii silicaţi naturali sau sintetici printre care se găsesc şi tipuri cu inele octaatomice. Aceste inele alternează cu cele de 16 atomi, cum se vede în figura 231 :

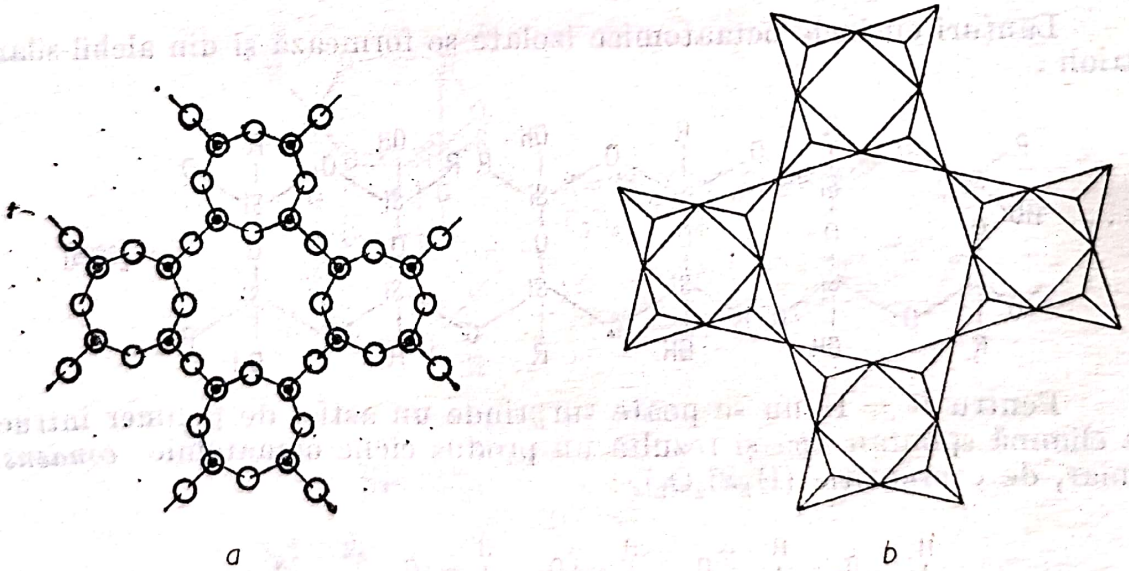


Fig. 231. — *a* — Un strat (idealizat) de siliciu şi oxigen cu atomii de oxigen în poziţii antiprismatice tetragonale respectiv octagonale. Cercurile pline reprezintă atomii de oxigen deasupra celor de siliciu (cercurile negre) [3166]; *b* — Reprezentarea simplificată cu tetraedri [1242].

Acest tip de structură se găseşte în mineralele

$KCa_4[F(Si_4O_{10})_2] \cdot 8H_2O$, $BaFe[Si_4O_{10}]$ şi $MCu[Si_4O_{10}]$: M = Ca, Sr, Ba [2225].

Într-un silicat de magneziu $MgSi_2O_5$ care conține și $Mg(OH)_2$ în proporție de 1,82 moli, deci cu formula $Mg_{2.82}(OH)_{3.64}Si_2O_5$ [1691], se întîlnește o rețea bidimensională formată din inele cu 4, 6 și 8 atomi de siliciu (fig. 232):

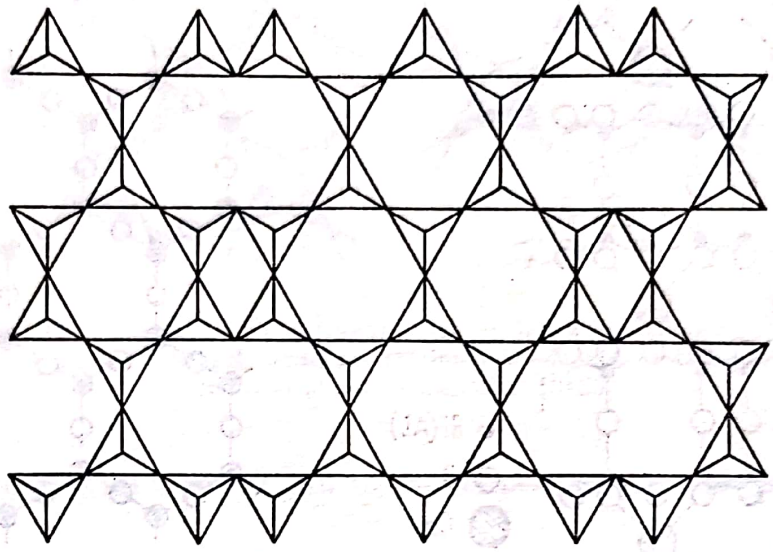
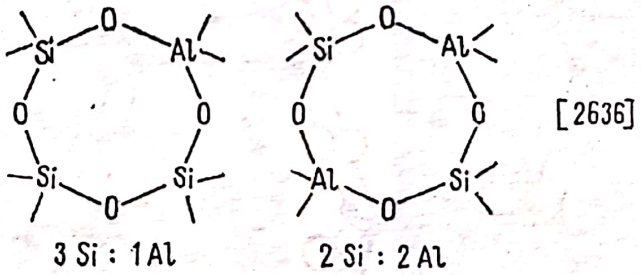


Fig. 232. — Un strat de tetraedri SiO_4 cu inele de 8, 12 și 16 atomi cu 4, 6 și 8 atomi de Si [1242].

Se cunosc mulți *alumino-silicați* în care se pot închide inele de 8 atomi cu siliciu, oxigen și aluminiu ca de pildă:



[2636]

Formele hexagonale ale alumino-silicaților de calciu $Ca[Al_2Si_2O_8]$ [2952] și de bariu $Ba[Al_2Si_2O_8]$ [2951] sînt alcătuite din straturi duble de anioni care închid inele octaatomice.

Inelele de 8 atomi se pot observa din figura 233.

Formele, mai puțin simetrice ale acestor alumino-silicați, monoclinice (sarea de Ba) sau triclinice (sare de Ca) sînt tridimensionale cu inele de 8 atomi pentru anioni. Aceste forme sînt izomorfe cu feldspații și anume sarea de bariu cu ortoclasul $K[AlSi_3O_8]$ iar cea de calciu cu plagioclasul $Na[AlSi_3O_8]$.

Inelele octaatomice pe care le formează anionii alumino-silicici în lanțuri se recunosc din figura 234.

Aranjamentul în spaţiu al tetraedrilor ce alcătuiesc inelele de 8 atomi este şi el diferit în compuşi înrudiţi sau datorită polimorfismului. Tipic este exemplul dat de $BaAl_2Si_2O_8$ care pe lîngă forma hexagonală (care prezintă şi ea două modificaţii ce diferă prin N.C. al bariului) are

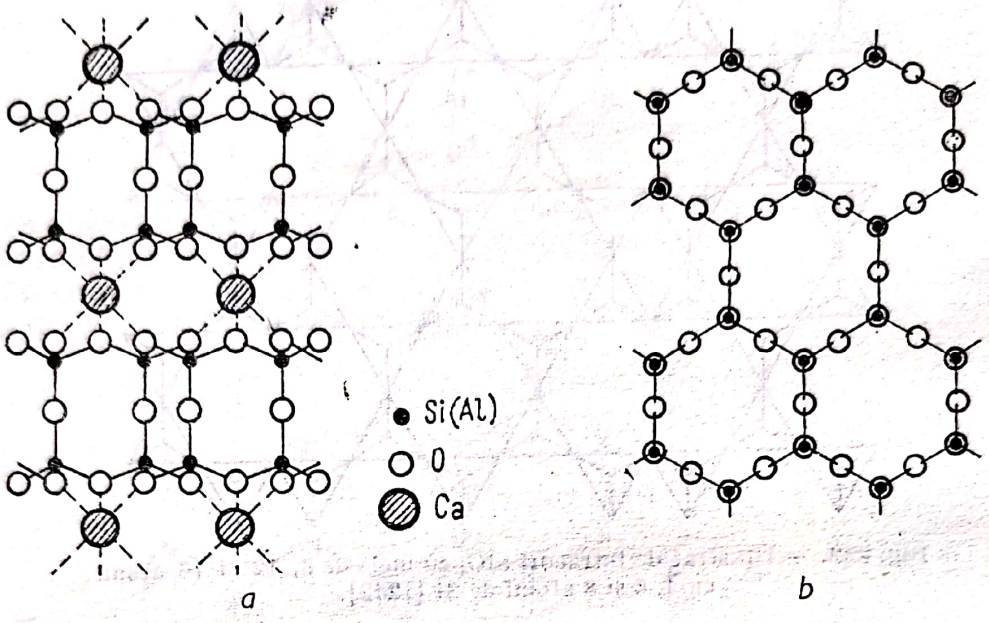


Fig. 233. — *a* — Reprezentarea schematică a straturilor duble cu inele de 8 atomi ale ionilor $[Al_2Si_2O_8]^{2x\ominus}_{x}$ între care se plasează ionii de $Ca^{2\oplus}$ sau de $Ba^{2\oplus}$ [3168]; *b* — Un strat alcătuit din inele cu cîte 12 atomi de Si, O şi Al [3166].

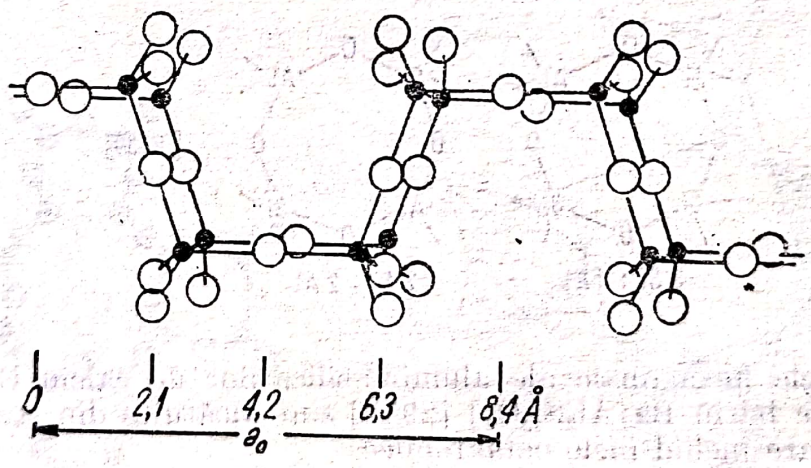


Fig. 234. — Lanţuri tetraedrice de inele cu 8 atomi (idealizate) care formează grupele spaţiale în feldspaţi, legate şi ele la rîndul lor într-o reţea tridimensională [2918].

două forme comune feldspaţilor şi anume celsianul şi paracelsianul (izostructural cu $CaB_2Si_2O_8$). Înlănţuirea tetraedrilor în celsian este aceeaşi ca şi în feldspaţii comuni [2965] iar în paracelsian se recunoaşte

o simetrie mai mare [2822], după cum se vede în schema dată în figura 235.

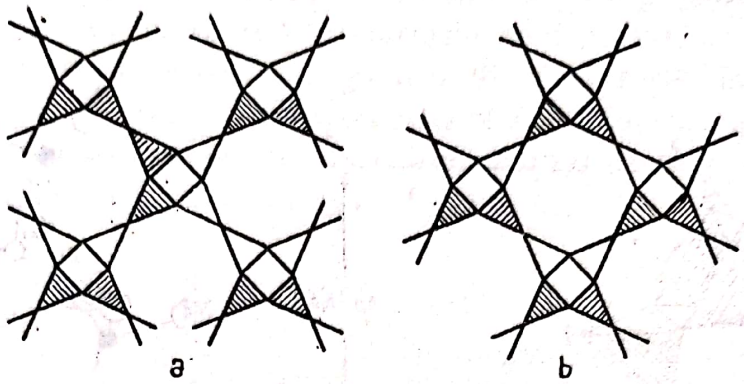


Fig. 235. — Straturi de tetraedri care se leagă mai departe prin atomi de O formează structuri tridimensionale ale *a*) feldspaților comuni și *b*) paracelsianului [3169].

Modelul spațial alcătuit din tetraedri pentru paracelsian se vede din figura 236.

O altă importantă clasă de compuși în care se recunosc inele octaatomice cu siliciu, aluminiu și oxigen o constituie *zeoliții*, tridimensionali. Golurile mari pe care le conțin și în care se află cationi cum sînt cei de

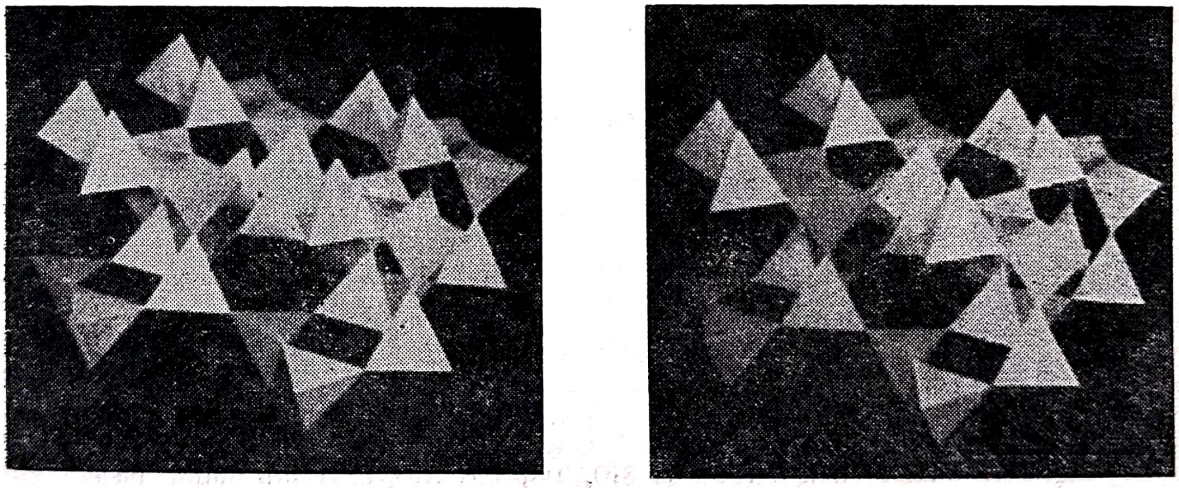


Fig. 236. — Fotografii stereoscopice ale modelului tetraedric al rețelei paracelsianului $BaAl_2Si_2O_8$ [3168].

Na, K, Ca etc., le conferă acestor compuși proprietatea remarcabilă de a substitui cu ușurință cationii sau de a îngloba atomi sau molecule ca de exemplu CO_2, NH_3 sau chiar Hg dînd astfel naștere *clatraților*. Schimbul de ioni a servit pentru a deduriza apele (reținînd în rețea ionii de Ca și Mg din apă, eliberîndu-i pe cei de Na) numindu-se la început „permutiți" apoi mai general „schimbători de ioni" cu mulți reprezentanți obținuți sintetic.

Deşi tridimensionali, zeoliţii se clasifică după direcţiile în care predomină covalenţele, în trei categorii şi anume: zeoliţi fibroşi, lamelari şi tridimensionali.

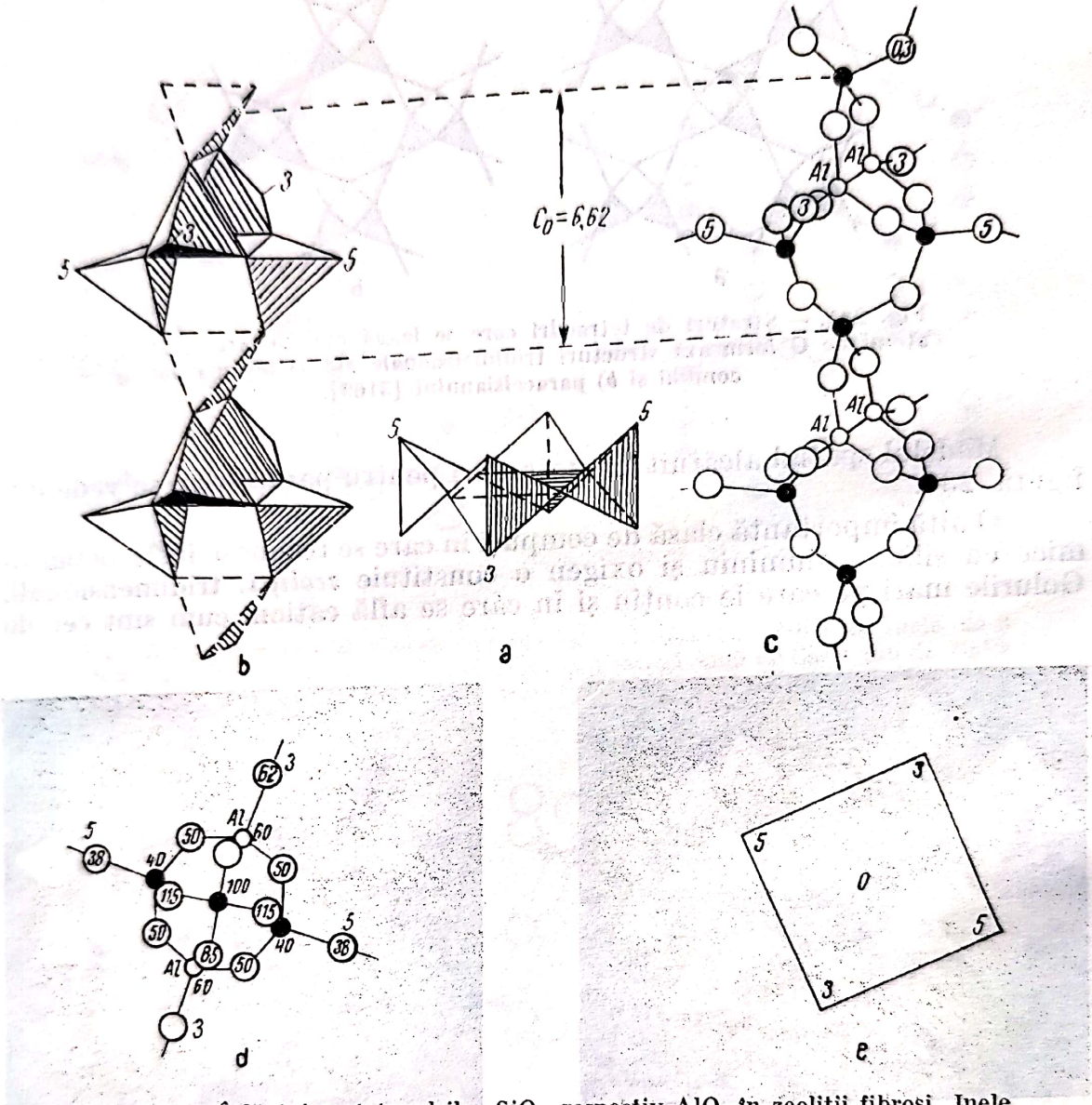


Fig. 237. — Înlănţuirea tetraedrilor SiO_4, respectiv AlO_4 în zeoliţii fibroşi. Inele de cîte 4 tetraedri (*a*) sînt legaţi cu cîte un alt tetraedru (punctat desenat în *b*) care constituie lanţul de tetraedri (*c*). Vîrfurile V_5 şi V_3, libere sînt la înălţimea de 3/8 respectiv 5/8 din axa c_0. O porţiune din lanţ — unitatea ce se repetă — văzută după axa c_0 cu cotele date procentual (*d*). Notaţiile vîrfurilor sînt redate simplificat prin care lanţurile se leagă între ele generînd reţeaua tridimensională (*e*) [2919, 3169].

Principiul de construcţie al zeoliţilor fibroşi este acelaşi (fig. 237) şi anume inele $(Si,Al)_4O_{12}$ (*a*) legate între ele [2917], astfel încît apare un tetraedru de SiO_4, sau AlO_4 între inelele octaatomice (*b*) rezultînd lanţuri,

„fibre", de tetraedri (*c*). Vîrfurile libere notate cu 3 şi 5 sînt înlănţuirile relative din unitatea structurală ce se repetă după axa *c*, cotele mai precise sînt date în procente (*d*), iar pătratul din (*e*) reprezintă vîrfurile comune cu alte lanţuri ce se află în colţurile unui pătrat.

Este interesant de notat că golurile dintre tetraedri într-un lanţ sînt alcătuite din cîte 8 atomi de oxigen situaţi în vîrfurile unei „antiprisme rombice" ce rezultă prin secţionarea după planul ecuatorial care este un pătrat şi rotirea unei jumătăţi cu 90° (fig. 238):

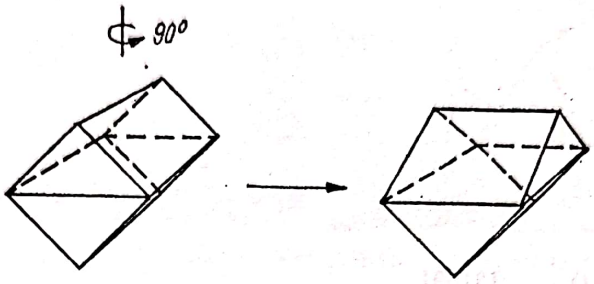


Fig. 238. — Transformarea prismei rombice în antiprismă rombică.

Zeoliţii fibroşi diferă între ei după compoziţie şi după mărimea celulei elementare, în funcţie de cationii ce ocupă golurile dintre lanţurile de tetraedri. Astfel

— natrolitul

$Na_2(Al_2Si_3O_{10}) \cdot 2H_2O$ [3169]

are axele *a* şi *b* cu dimensiunile date în figura 239:

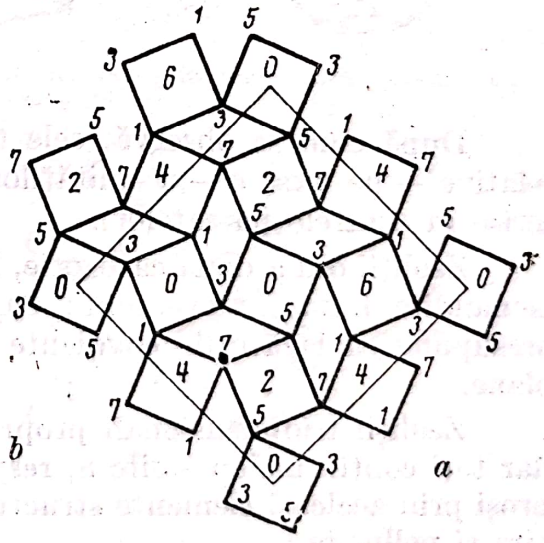


Fig. 239. — Reprezentarea celulei elementare din natrolit (pătratele reprezintă inele ca în fig. 237) [3169] $a = 18{,}3$Å şi $b = 18{,}6$Å.

— thomsonitul

$NaCa_2(Al_5Si_5O_{20}) \cdot 6H_2O$ [3169]

are celula elementară, cu baza ca în figura 240:

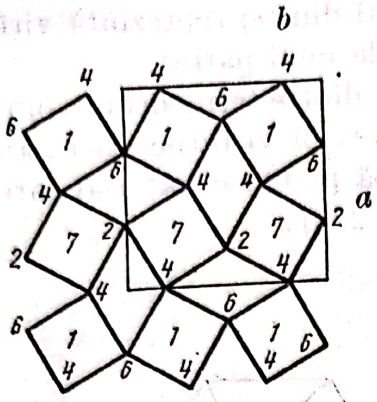


Fig. 240. — Reprezentarea schematică a celulei elementare din thomsonit [3169]. $a = b = 13{,}1$Å.

— edingtonitul

$Ba(Al_2Si_3O_{10}) \cdot 4H_2O$ [3169]

are pentru celula elementară baza pătratică următoare (fig. 241):

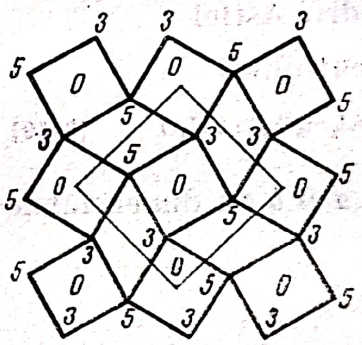


Fig. 241. — Reprezentarea schematică a celulei elementare din edingtonit [3169] a=9,7Å.

După cum se observă, cele trei rețele se deosebesc prin înălțimile relative — pe axa c — a unităților structurale fibroase (prin cotele înscrise în centrele pătratelor).

Zeoliții din a doua categorie, lamelari, au fost relativ puțin studiați, heulandita fiind un exemplu: $Ca_2(Al_4Si_{14}O_{36})12H_2O$. Clivajul în lamele presupune că legăturile covalente predomină în două direcții, în rețele plane.

Zeoliții tridimensionali propriu-ziși sînt și cei de mai multe tipuri, dar toți conțin inele cu cîte 8, respectiv 12 atomi. Înrudiți cu zeoliții fibroși prin aceleași elemente structurale sînt analcimul sau analcita, leucita și pollucita:

$Na[AlSi_2O_6] \cdot H_2O$ [330, 2964, 2966], $K(AlSi_2O_6)$ [3253] și $Cs(AlSi_2O_6) \cdot xH_2O$ [2146].

Înlănţuirea tetraedrilor în analcită se vede din figura 242.

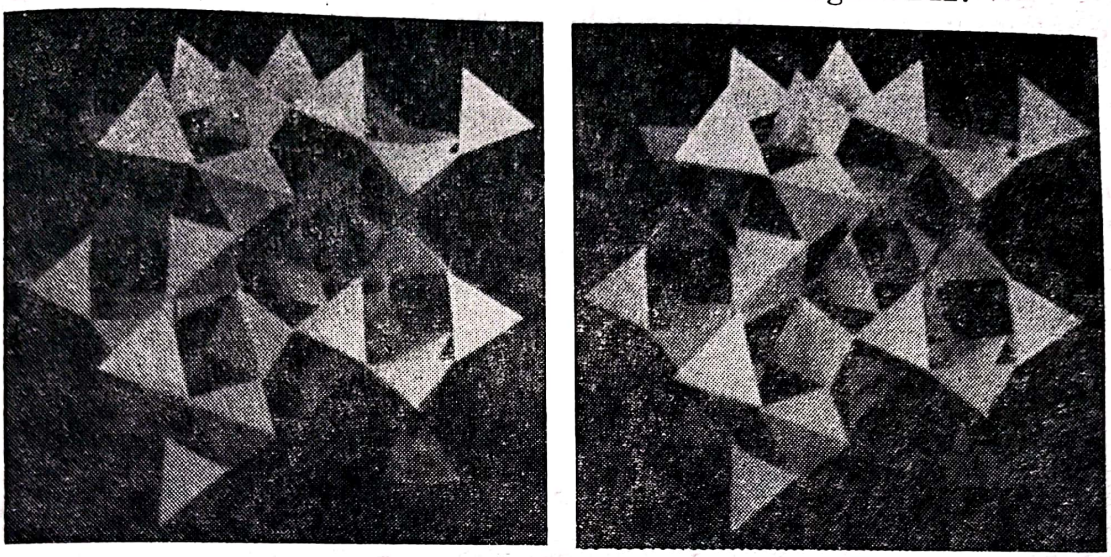


Fig. 242. — Modelul spaţial al analcitei $Na(AlSi_2O_6)\cdot H_2O$; vedere stereoscopică [3169].

O altă clasă de zeoliţi are ca unitate structurală octaedrul trunchiat (fig. 243), în care feţele pătratice reprezintă inelele octaatomice cu atomii de siliciu şi de aluminiu în colţuri şi atomii de oxigen la mijlocul muchiilor, aşa cum rezultă din figura 244 [2917].

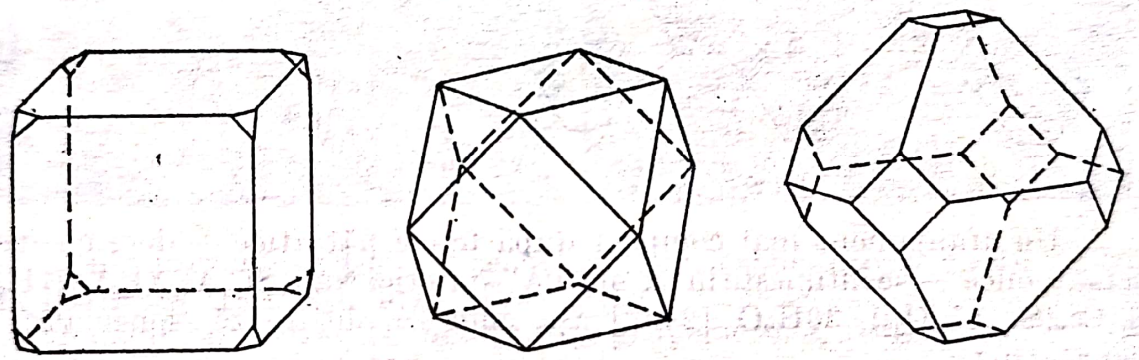


Fig. 243. — Octaedrul trunchiat [3155] format din cub prin secţionarea acestuia cu planuri $\perp$ pe axele A^3

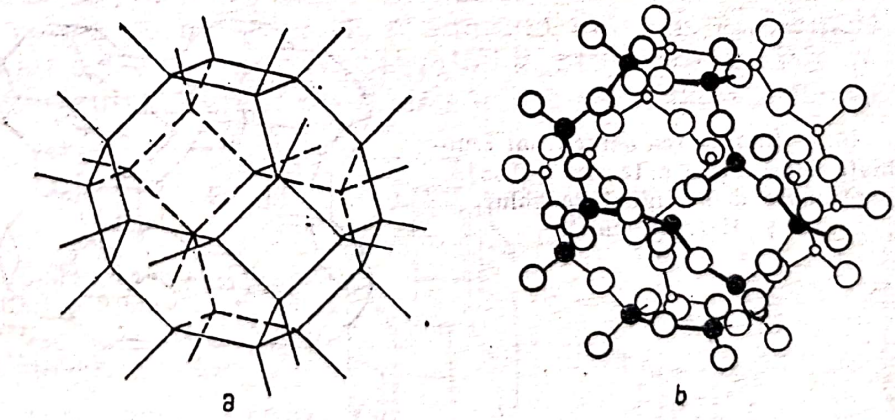


Fig. 244. — *a* — Modalitatea de înlănţuire a octaedrului trunchiat; *b* — Un grup de tetraedri SiO_4, respectiv AlO_4 în aranjament de octaedru trunchiat, care reprezintă modelul chabazitei, respectiv ultramarinului cu inele octaatomice şi dodecaatomice [3168].

Diversele tipuri de zeoliți din această clasă se deosebesc prin modul de înlănțuire a octaedrilor trunchiați. Astfel în faujasită

$NaCa_{0,5}(Al_2Si_5O_{14}) \cdot 10H_2O$ [273]

înlănțuirea se face pe fețele hexagonale, alternativ, astfel că fiecare poliedru este anturat tetraedric de alții, cum rezultă din figura 245 în care se vede că inelele hexagonale de legătură au fețele laterale constituite din inele octaatomice.

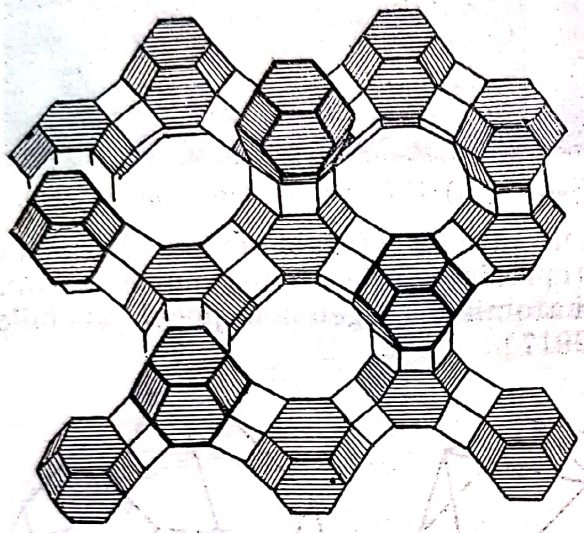


Fig. 245. — Schema structurii cristaline faujasitei. Atomii de Si sau Al se află în vîrfurile octaedrilor trunchiați [3168].

Un aranjament mai compact după fețele pătratice — deci cu inele octaatomice — se întîlnește în „zeoliții A" sintetici $Na_{12}(Si_{12}Al_{12}O_{48}) \cdot 27H_2O$ și $Ca_6(Si_{12}Al_{12}O_{48}) \cdot 30H_2O$ [2467] așa cum se ilustrează schematic în figura 246:

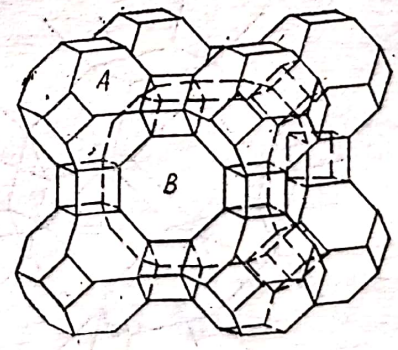
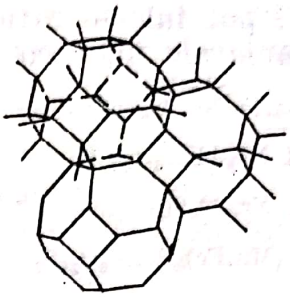


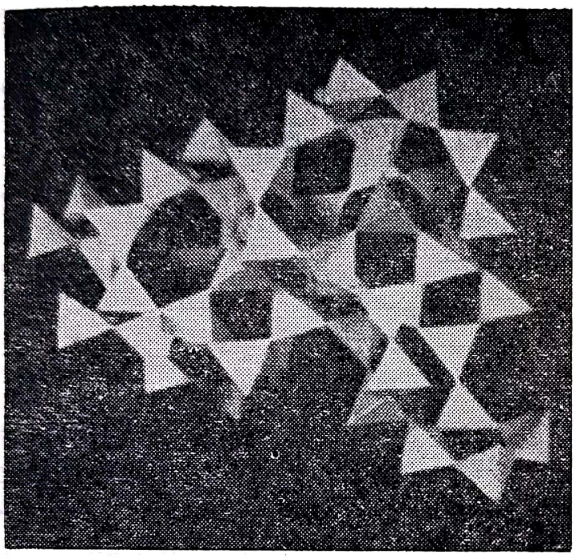
Fig. 246. — Înlănțuirea octaedrilor trunchiați după fețele pătratice [3155]. Se recunosc două tipuri de goluri: A și B (mai mari).

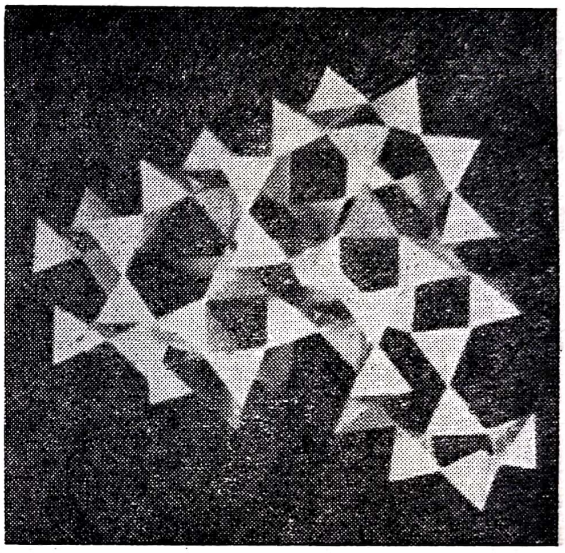
În alți zeoliți se pot întîlni structuri încă mai compacte de octaedri trunchiați cu fețe comune pătratice și hexagonale. La limită, fiecare din poliedri poate avea cîte $8 + 6 = 14$ vecini, avînd toate fețele comune,

ceea ce este propriu compușilor din clasa ultramarinului. Schematic se poate reda împachetarea de acest tip, ca în figura 247.



a





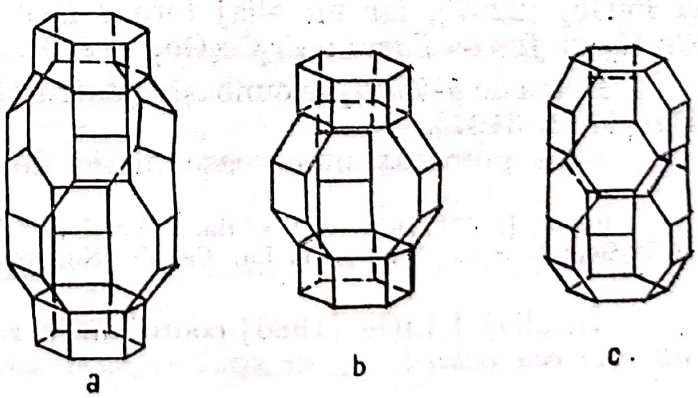
b

Fig. 247. — *a* — Umplerea spațiului cu octaedri trunchiați [3155]; *b* — Vedere stereoscopică cu modele tetraedrice pentru ultramarin.

Un reprezentant tipic al zeoliților din această categorie este chabazita $(Ca,Na_2)(Al_2Si_4O_{12}) \cdot 6H_2O$ [708, 3158].

Modelul tetraedric de înlănțuire a grupelor SiO_4 respectiv AlO_4 este redat în figurile 244 și 247.

Golurile interreticulare sînt de diferite mărimi în zeoliții de acest tip, astfel că se pot folosi drept „site moleculare" întrucît fiecare fel de gol se poate ocupa de molecule de o anumită mărime. Moleculele mai mari nu au loc iar cele mai mici nu pot stabili legături van der Waals cu atomii ce constituie cușca. Goluri de diverse mărimi sînt date în figura 248:



a b c

Fig. 248. — Goluri de diverse capacități în zeoliți:
a) chabazit $(Na_2,Ca)(Al_2Si_4O_{12})6H_2O$;
b) gmelinit $(Na_2,Ca)(Al_2Si_4O_{12})6H_2O$;
c) erionit $(Na_2,K_2,Ca,Mg)(Al_2Si_6O_{16})6H_2O$ [708].

Pigmenții de tip ultramarin, lapis lazuli și unele minerale incolore sînt alcătuiți pe același principiu de structură a împachetării de octaedri trunchiați dar sînt alcătuiți și din anioni incluși în goluri astfel că sînt anhidri. Ei pot înlocui cationii și anionii cu alții (de ex. $2Cl^{\ominus}$ cu $SO_4^{2\ominus}$).

Formule ale unor compuși reprezentativi sînt [3169]:

ultramarin $Na_8Al_6Si_6O_{24}S_2$

sodalit $Na_8Al_6Si_6O_{24}Cl_2$

noselit $Na_8Al_6Si_6O_{24}SO_4$

helvit $(Mn,Fe)_8Be_6Si_6O_{24}S_2$

Se cunosc și compuși cu alți ioni, de pildă în ultramarin, în loc de sodiu se pot afla $Li^{\oplus}$, $Tl^{\oplus}$, $Ag^{\oplus}$, $Ca^{2\oplus}$ sau în loc de S, poate fi Se sau Te.

Din cele arătate se poate constata că siliciul este un element care își asumă în puține din combinațiile sale de tip aliaj, coordinanța 8. Inelele octaatomice în schimb sînt extrem de frecvente, atît în compușii de sinteză cunoscuți cît și în cei mai mulți din silicații naturali.

4.14.3. GERMANIUL

Valențe: 2, 4

32 Ge

Coordinanțe: 4, (5), 6 (7) 8

Atomii de germaniu în stare elementară sînt tetracoordinați într-o rețea de tip diamantin. Ca lichid, la 1000°C, acest element vădește o coordinanță medie de 7,6 [1724] sau 8 [964], ceea ce explică de ce față de starea solidă, germaniul lichid este mult mai conductibil. Coordinanța opt o atinge germaniul în unele aliaje. Aliat cu doi moli de magneziu, calciu sau bariu formează o rețea de tip *anti* CaF_2: M_2Ge: M = Mg [3181], Ca, Ba [2498]; cu holmiul formează un aliaj în care este cu N.C. =8 și 9: $Ho_{11}Ge_{10}$ [2819].

O rețea de tip Cu_2MnAl au aliajele Co_2MnGe și Ni_2MnGe [583], iar de tip $MoSi_2$ este $MoGe_2$ [2287].

Se cunosc sisteme în care rețeaua este de tip Cr_3Si, ca de pildă $V_3(Ge,Al)$ [2939] și Nb_3Ge [1949]; o „fază β" formează Cu_3Ge [2287] și o rețea înrudită cu cea *cubică cu interior centrat* o are Ir_3Ge_7 [2287].

Structura de tip $CuAl_2$ este proprie pentru aliajele Hf_2Ge [2177] și $FeGe_2$ [2287], iar un aliaj ternar face trecerea între tipul de rețea $CuAl_2$ și *fazele Laves*: $Zr_4Co_4Ge_7$ [1479].

Rețea de α-$ThSi_2$ se cunoaște pentru Ge_2M: M=Y [3197], Pr [1732], Pu [1732, 3197].

S-au preparat numeroase aliaje de tip AlB_2:

Pu_2Ge_3 [3197]; MCuGe: M = Ba, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm [2485]; $M_3Cu_2Ge_4$: M = Ca, Sr, Ba, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd—Tm, Cu [2485].

În aliajul LiGe [1986] coordinanța reciprocă este 8 : 8 dar *simetria nu este cea cubică.*

Scanned with OKEN Scanner

Germaniu coordinat *dodecaedric* este cunoscut în aliajele sale cu lantanul, La_4Ge_3 [1360], și praseodimul, Pr_4Ge_3 [1360], într-o structură de tip anti-Th_3P_4.

Combinații de germaniu în care acesta să-și implice atomii în anturaj octacoordinat nu se cunosc pînă în prezent. Cu acetil-acetona, de pildă, se obțin bis-halogeno-bis-acetil-acetonato-complecși cu metalul hexacoordinat, $[acac]_2GeX_2$-*trans* : X = Cl, Br [724] sau cationi tris-acetil-acetonato-germanici : $\{Ge[acac]_3\}[FeX_4]$: X = Cl, Br [724].

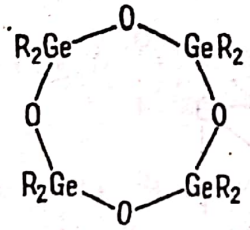
Anionul tropolonat se comportă asemănător [2112].

Astfel acest element se deosebește de omologii săi din subgrupă (care formează tetrakis-acetil-acetonați) și se aseamănă cu titanul.

Tetraclorura de germaniu formează aducți cu alanina și cu β-alanina, în care stoechiometria ar permite să se admită coordinanța 8 : $GeCl_4nL$, n = 4 și 6, L = H_2NCH_2COOH și $CH_3CH(NH_2)COOH$ [258].

Tetrafluorura de germaniu formează aducți cu hexafluorura de xenon spre deosebire de SiF_4 care nu reacționează. Se obțin compușii : $GeF_4.nXeF_6$: n = 1, 2 și 4 [2415]. În acești compuși nu este exclusă posibilitatea coordinanței 8 atît la germaniu cît și la xenon (dar mai probabil la acesta din urmă).

S-au obținut tetrameri ai oxo-dietil-germaniului(IV) și oxo-difenil-germaniului(IV), germanoxani ciclici octaatomici :



R = C_2H_5 [69], C_6H_5 [2088]

Chimia germaniului este pînă în prezent puțin dezvoltată și structura multor compuși ai săi este necunoscută. Se poate totuși constata că octacoordinanța pentru acest element nu este preferată, în schimb hexacoordinanța octaedrică este geometria curentă de coordinare.

4.14.4. STANIUL

Valențe : 2, 4

50 Sn

Coordinanțe : 3, 4, 5, 6, 8

În staniul elementar atomii sînt coordinați fie tetraedric, ca în diamant (staniul cenușiu), fie hexacoordinați după un octaedru deformat ce ar putea deriva de la un dodecaedru (v. p. 170) prin contopirea pe axa $\bar{4}$ a cîte două vîrfuri *A* (staniul alb). După topire se pare că predomină coordinanța medie 8 [964]. Cîteva aliaje conțin staniul coordinat *cubic* în structuri de tip CsCl (*B*2).

Se cunosc mai multe variante ale acestei rețele, și anume :

— de tip *CsCl-ternar* :

M_2TiSn : M = Co [1480], Ni [1303, 1480], Cu [1303, 1304];

— de tip Cu_2MnAl :

M_2MgSn : M = Li [2083], Ni [2287]

Co_2MSn : M = Zr, Hf, Nb [1480], Mn [583]

Ni_2MSn : M = Zr, Hf, Nb [1480] Mn [2287]

Cu_2MSn : M = Mn(temp. înaltă), (Cr, Ni) temp. înaltă, Fe (temp. înaltă), Co, Ni [2287] ;

— de tip Fe_3Al, Cu_3Sn [2287];
— *cubic cu interior centrat dezordonat* :

M_3Sn_7 : M = Ru, Ir [2287]; CuSn [1889] și Cu_5Sn [1888];

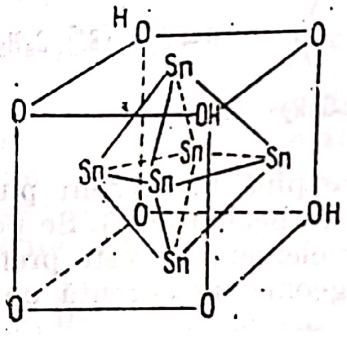
— „*fază* β", Cu_5Sn [2287];
— „fază γ", CuSn [1889].

Rețeaua de tip *antifluorină* o au aliajele M_2Sn : M = Mg [1732, 3181], Ca, Ba [2498].

Cîteva aliaje ternare de tip *anti-*CaF_2 (MgMgAs) sînt MNiSn : M = Ti, Zr, Hf [1480]; ZrPdSn [1480] și MNbSn : M = Co, Rh [1480].

Rețeaua de tip $CuAl_2$ o au aliajele MSn_2 : M = Mn, Fe, Co, Rh [2287].

Staniul bivalent este octacoordinat în cîțiva compuși de tip *piroclor* : Sn_2TiWO_7 : $NaSnTiWO_6F$ și $NaSnTiNbO_5F_2$ [2028] și poate forma o cușcă octaedrică cu structura ionului de octacloro-hexamolibden în oxidul hidratat $3SnO.H_2O$:



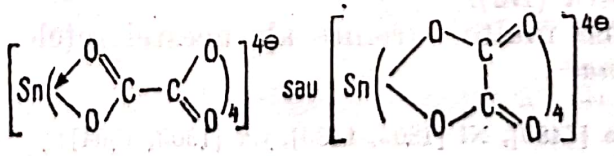
[1384]

Se cunosc compuși ai staniului *tetravalent* cu coordinanța 8. S-a preparat un oxid mixt al staniului(IV) cu telur(IV) cu structură de CaF_2 deformată, $SnTe_3O_8$ [1040].

Tetranitratul anhidru și volatil este cu simetrie *dodecaedrică* de coordinare : $Sn(NO_3)_4$ [20, 25, 701, 942].

Tetraacetatul $Sn(OOCCH_3)_4$ și tetrapropionatul $Sn(OOCCH_2CH_3)_4$ au probabil structuri similare [1409].

Se cunoaște anionul complex tetraoxalato-stanic [706, 1669], în care anionii oxalici se pot lega în două feluri prin închiderea unor inele tetraatomice sau pentaatomice :



În substanțele cunoscute pînă în prezent nu se cunoaște care din cele două modalități de coordinare este cea reală. S-au izolat sărurile de hidroniu, potasiu și bariu :

$M_4[Sn(C_2O_4)_4]$: M = H_3O [2234], K [2358] și $[Sn(C_2O_4)_4]Ba_2 \cdot 8H_2O$ [2289, 2538].

Chelați cu inele pentaatomice formează staniul(IV) cu tropolona și cu 8-hidroxichinolina : Sn[T]$_4$ [2111, 2112] și Sn[oxin]$_4$ [2436].

Inelele hexaatomice cu β-dicetonați nu pot forma tetrakis-chelați ci numai bis-halogeno-bis-acetil-acetonați, hexacoordinați octaedric : *trans*-$[acac]_2SnX_2$: X = F, Cl, Br [724].

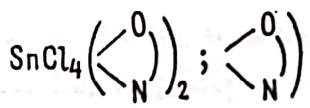
În complexul intern bis-ftalocianinato-staniu(IV) atomul metalic este octacoordinat cu mare probabilitate antiprismatic : Sn[Fc]$_2$ [211, 949, 1679].

Se cunosc mulți aducți la tetrahalogenurile de staniu. Un aduct interesant este cel obținut dintr-un mol de SnF_4 cu 4 moli de XeF_6 : $SnF_4 4XeF_6$ [2414].

Tetraclorura formează aducți cu alanină, tirosină sau baze Schiff în care s-ar putea ca staniul să fie octacoordinat :

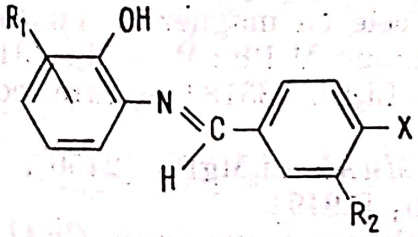
$SnX_4[CH_3CH(NH_2)COOH]_4$: X = Cl, Br [958]

$SnCl_4[p\text{-}HO{-}C_6H_4{-}CH_2CH(NH_2)COOH]_4$ [958]



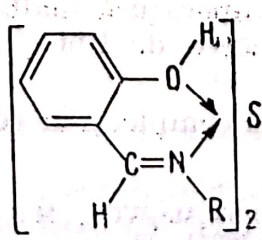
= bază Schiff [1624]

Aducți de formulă $SnCl_4.2L$, formează și alți liganzi bidentați, cum sînt : $CH_3SCH_2CH_2SCH_3$, $C_2H_5SCH_2CH_2SC_2H_5$ și $C_6H_5SCH_2CH_2SC_6H_5$ [618]. Se pot adiționa și doi liganzi diferiți : $SnCl_4LL'$: L = $CH_3(NC)C{=}C(CN)CH_3$ și L' = $CH_3O(CH_2)_2OCH_3$ [618], sau baze Schiff mai complexe.



X=H, NO_2, Br, $-N(CH_3)_2$, $-OCH_3$,
R_1=*m*-, *p*-$C_6H_4NO_2$; R_2=NO_2

Modalitatea de coordinare a unei baze Schiff cu închiderea unor inele hexaatomice se asigură prin azotul dublu legat și un atom de oxigen în poziție sterică favorabilă, așa cum reiese și din următoarele exemple :



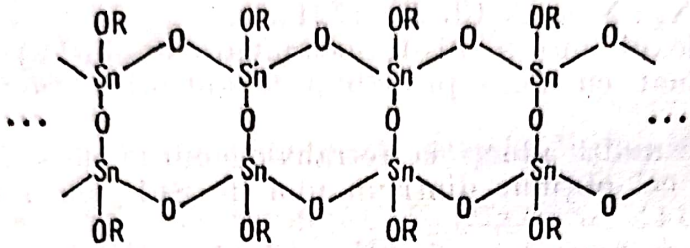
$SnCl_4$ R=*p*-$C_6N_4NHC_6H_5$ și *p*-$C_6H_4N{=}NC_6H_5$ [319]

O asemenea formulare este susţinută de faptul că aceşti compuşi sînt neelectroliţi [319].

Se cunoaşte şi un aduct al tetrabromurii de staniu cu tetratio-tetraimida

$(S_4N_4H_4)_2SnBr_4$ [195]

Polimerul stanoxanic $(Sn_2O_5R_2)_x$ liniar este format din *inele octaatomice*



Staniul formează compuşi de tip *cuşcă* în formă de *cuban* în tetramerul fosfurii de fenil-staniu : $[PSnC_6H_5]_4$ [2677].

Din cele arătate reiese că tendinţa staniului de a forma complecşi octacoordinaţi este mai marcantă decît a germaniului şi în schimb devine evidentă slăbirea însuşirilor de a închide inele octaatomice faţă de omologii săi inferiori în grupă.

4.14.5. PLUMBUL

Valenţe : 2, 4

82 Pb

Coordinanţe : 4, 5, 6 (7), 8, (9), 12

Reţeaua metalică a plumbului este cubică compactă. După topire se pare că predomină coordinanţa medie 8 [964]. Se cunosc puţine aliaje cu plumb octacoordinat, ca de pildă cele cu magneziu, cu calciu şi cu bariu avînd structură de CaF_2, şi anume M_2Pb : M = Mg [3181], Ca, Ba [2498] sau cel cu litiul şi anume Li_3Pb [3318] în care coordinanţa plumbului este 2+6 (de tip Fe_3Al?).

Se cunoaşte un aliaj de tip Cu_2MnAl, Li_2MgPb [2450], iar de tip Cr_3Si sînt Zr_3Pb [1949, 2494] şi $ZrPb_3$ [1949].

S-au găsit şi cîteva aliaje de plumb cu reţeaua de tip $CuAl_2$: MPb_2 : M = Rh, Pd, Au [2287, 2494].

Octacoordinanţa plumbului(II). Fluorura de plumb PbF_2 [80, 522] este de tip CaF_2.

Această structură este adoptată la temperatură înaltă, căci la temperatură joasă este stabilă o altă formă, aceea de $PbCl_2$ [522], în care plumbul are coordinanţa 9.

Reţeaua fluorinei o au şi unii molibdaţi complecşi ce conţin şi plumb, de pildă :

$PbM_4Mo_3O_{16}$: M = La, Pr, Nd, Sm, Eu [932]; $PbM_4Mo_2WO_{16}$: M = La, Pr, Nd, Sm, Eu [932], $PbLn_6Mo_4O_{22}$: Ln = lantanid, (La, Pr—Eu ?) [931].

Coordinare *antiprismatic-pătratică* este descrisă pentru plumb(II) în compușii : α-$Pb(N_3)_2$ [598], $Pb_2Cu(OH)_4Cl_2$ [2555] și $3/4Pb(HCOO)_2.4S{=}C(NH_2)_2$ [1132].

Rețeaua PbFCl este o rețea de referință pentru coordinare *antiprismatică+1* pentru metal [197].

Coordinanță *dodecaedrică* revine plumbului(II) în săruri cu structură de tip *scheelit*, ca în compușii :

$PbMoO_4$ [248, 763, 903, 1739, 2785, 2915, 3072], $PbWO_4$ [763, 1394, 2357, 2785, 2915, 3072], $PbCrO_4$ [2925], $PbTh(PO_4)_2$ [2696] și $PbTh(AsO_4)_2$ [2696].

Încercări de a substitui în granați plumb(II) în loc de mangan(II au dovedit că substituția are loc numai într-o foarte mică măsură [1385 1386].

Simetria dodecaedrică de coordinare se pare că o are plumbul(II) și în compușii : $K_2Pb(PO_3)_4$ [3011], $Pb_2Mn_2Si_2O_9$ și $Pb_2Fe_2Si_2O_9$ [1034].

Plumb(II) octacoordinat se întîlnește în rețelele de tip hidroxi-apatită sau de tip piroclor :

$Pb_5(OH)(PO_4)_3$ [2915]

$Pb_5[Cl(EO_4)_3]$: E = P, As, V [2915]

$Pb_2M_2O_7$: M = Pt [1355], Sb [521, 2048, 2927]

Pb_2TiWO_7 și $NaPbTiWO_7$ [2028]

$PbMM'EO_7$: M = Ti, Zr, Hf, Sn, M' = La, Sm, Bi, E = Nb, Ta [264]

$MPbU_2O_6F$: M = K, Rb, Tl [1556]

$Pb_2Ti_2O_5F_2$: [391]

Se cunosc și unele soluții solide de acest tip :

$Pb_2Sb_{2-2x}M_{2x}O_{7-2x}F_{2x}$: M = Ti, $x \leqslant 1$; M = Zr, Hf, $x \leqslant 0{,}6$; M = Ge, Sn, $x \leqslant 0{,}55$ [2048].

În alte rețele de tip piroclor cu un atom de oxigen mai puțin nu se poate atinge coordinanța 8. Se cunosc mulți compuși cu deficiență de oxigen $M^{II}_2M^{V}_2O_6$ [2166, 2167, 2922], respectiv cu ocuparea nestoechiometrică a celei de-a șaptea poziții pentru O [768, 769, 770, 2090].

Tiocianatul de plumb are o rețea astfel alcătuită încît plumbul este coordinat la 4N și la 4S din 8 SCN : $Pb(SCN)_2$ [2054], ceea ce înseamnă că fiecare atom de S și de N este coordinat la cîte 2 Pb. Unele săruri bazice au de asemenea Pb octacoordinat :

$Pb_2(OH)[VO_4]$ [967, 2915]

$Pb_2Cu(OH)_4Cl_2$ [523]

$PbFe_2(OH)_2(AsO_4)_2$ [967]

În unele rețele plumbul este inclus cu coordinanță variabilă, ca în unele sulfuri complexe, cu număr de coordinație 8 sau 6 cum sînt :

PbM_2S_4 : M = Nd, Sm, Gd [2601], Sb, Bi [2741] și $Pb_2M_2S_5$: M = Sb, Bi [2741].

Alte sulfuri conțin plumbul atît la N.C. = 8 cît și la N.C. = 11, ca de pildă în $PbTlAgAs_2S_5$ [1933, 2953] și $PbTlCuAs_2S_5$ [2953].

Scanned with OKEN Scanner

Asemenea sulfuri au probabil — cel puţin unele — o reţea de tip Th_3P_4, ca şi o telurură $PbLa_2Te_4$ [58].

Alte sulfuri complexe sînt :

$Cu_2^{[4]}Pb^{[8]}Pb^{[7]}(ES_3)_2$: E = As, Sb [881] şi $AgPbSbS_3$ [1547], care este probabil $Ag_2^{[4]}Pb^{[8]}Pb^{[7]}(SbS_3)_2$.

În compusul

$Pb(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 5H_2O$ [557]

plumbul este coordinat cu 4 H_2O, 2 O din uranil şi 2 O din vanadat, 1 mol de H_2O fiind apă de reţea.

În unii halogeno-complecşi ai plumbului(II) se asigură octacoordinanţă la cationul partener, ca de pildă în : K_4PbX_6 : X = Cl, Br [274].

În literatură s-au semnalat unii complecşi care sugerează octacoordinanţă la Pb cu liganzi ca amoniacul formînd $Pb(NH_3)_8Cl_2$ [315], sau ca 1,10-fenantrolina, formînd $[Pb(ophen)_4]^{2\oplus}$ [949, 2329].

S-a putut prepara percloratul complexului cu 1,10-fenantrolina.

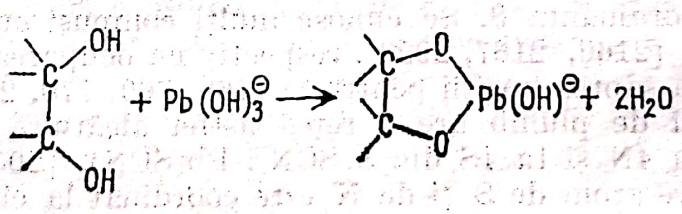
Tioureea se coordinează la plumb în proporţia de 6 moli în azotat şi perclorat, fiind posibil ca şi anionul să fie coordinat încît coordinanţa totală să fie mai mare de 6 :

$PbX_2[SC(NH_2)_2]_6$: X = NO_3, ClO_4 [353, 354] şi $Pb(ClO_4)_2[S{=}C(NH_2)_2]_6 \cdot (H_2O)_2$ [354].

Picratul de plumb hidratat poate conţine cationul cu N.C. mare, $Pb(picrat)_2 . nH_2O$: n = 4 [2780] şi 5 [2483].

În soluţie s-au evidenţiat tetranitrato-, tetraformiato- şi tetraacetato-complecşi de Pb(II) : $[PbX_4]^{2\ominus}$: X = NO_3 [2030, 2031, 2032], HCOO [1313] şi CH_3COO [3013].

Cele 4 inele chelatice ar asigura octacoordinanţă dacă nu ar exista şi molecule de solvent (apă) legate de cation. În soluţii bazice hidroxo-plumbitul fixează chelatic etilenglicol, 1,2- şi 1,3-propilen-glicol pe care-i deprotonează



întrucît pinacolul şi 1,3- şi 1,4-butandiolul nu reacţionează, se poate presupune că este vorba de un impediment steric (nu în cazul poziţiilor 1,4) între mai mulţi liganzi fixaţi fără deprotonare. La fixarea a trei astfel de liganzi este posibilă coordinanţa 8 la Pb(II).

Octaeterii ciclici pot forma criptaţi cu săruri de plumb(II) coordinîndu-l probabil cu toţi atomii de oxigen [2294].

Plumbul(II) formează hidroxo-cationi de tip cuşcă în formă de *cuban* sau mai exact de tetraedru tetrapiramidat :

$[PbOH]_4^{4\oplus}$ [1924, 1925], ca şi cuşcă de tip Mo_6Cl_8 $[Pb_6(OH)_8]^{4\oplus}$ [1924]

sau, deprotonat de 4 ori : $Pb_6O_4(OH)_4$ [1384] care este oxidul „parţial hidratat" de formulă empirică $3PbO.H_2O$ (v. şi la staniu, p. 600).

Octacoordinanța plumbului(IV). Bioxidul de plumb la presiunea ordinară conține metalul coordinat octaedric, dar la presiunea de 50—75 kbari și 300—700°C trece într-o rețea de tip CaF_2 : PbO_2 [2948].

Simetrie *dodecaedrică* de coordinare are plumbul în tetraacetat : $Pb(OOCCH_3)_4$ [667, 706, 1409, 1524].

Probabil că și alți carboxilați au aceeași structură ca de pildă tetrapropionatul $Pb(OOCCH_2CH_3)_4$ [1409].

Tetrakis-chelații cu tropolonă PbT_4 [2112] și tiotropolonă [2111] au probabil tot simetrie dodecaedrică de coordinare.

Iodura de difenil-bis-[dietilen-triamino]-plumb(IV) are metalul octacoordinat $(C_6H_5)_2Pb[dien]_2I_2$ [1391].

Tetraclorura de plumb formează mulți aducți cu amoniacul și amine organice în proporție de 4 moli ligand la 1 mol clorură :

$PbCl_4 \cdot 4H_2NR$: R = H, CH_3, C_2H_5, n-C_3H_7 [1943].

În toți acești aducți este posibilă coordinanța 8 pentru plumb ca și în compușii analogi de zirconiu, toriu și staniu.

Plumbul are o mulțime de compuși, în care coordinanța 8 este întîlnită în simetrii de diferite tipuri. Nu este însă singura coordinanță alături de 6. Sînt mulți compuși de coordinanță și mai mare ca de pildă Pb în $PbCl_2$ cu N.C. = 9 și alții. PbFCl poate fi considerat cu coordinanța 8 sau 9 care constituie un exemplu pentru relativitatea definirii coordinanței.

4.15. GRUPA V A

4.15.1. AZOTUL

Valențe : (1), 2, 3, 4, 5

7 N

Coordinanțe : 1, 2, 3, 4, (5, 6, 8)

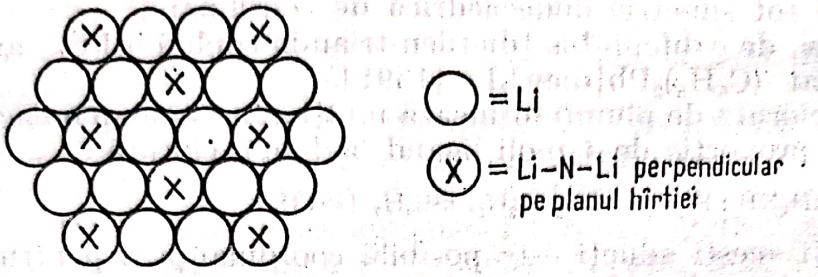
Atomii acestui element, perechi, formează molecule în care N.C. este unu. Este posibilă trecerea la coordinanță doi dacă o pereche de electroni ai unui atom din moleculă funcționează ca donor, la formarea, de pildă, a moleculei N_2O sau, fixarea moleculei de către metalele de tranziție. Azot bicoordinat se întîlnește și în sărurile de diazoniu ca și în compușii azoici. Chimia coordinativă a azotului și compușilor săi face obiectul mai multor monografii [245, 1961, 2153].

În principiu, legarea de metal a unei molecule N_2 poate avea loc prin implicarea unei perechi de electroni neparticipanți (ca în N_2O) dar și prin formarea de complecși π. Fixarea azotului molecular este tratată într-o lucrare de ansamblu cu 40 de referințe [51].

Atom de azot octacoordinat se întîlnește în azotura de trilitiu, Li_3N [3317], care formează o rețea hexagonală simplă și în care azotul este coordinat *hexagonal-bipiramidal*. După axa *Oz* litiul este bicoordinat iar în planul *xOy* este tricoordinat cu azot : $Li^{[2]}Li_2^{[3]}N^{[2+6]}$.

Scanned with OKEN Scanner

Litiul bicoordinat este legat mai puternic (la 1,94 Å) decît cel tricoordinat (2,11 Å) așa cum este de prevăzut, știind că sarcinile parțiale, în baza diferenței de electronegativitate, sînt aceleași (−0,63 la atomul de azot și +0,21 la atomii de litiu). Revine deci litiului bicoordinat cîte 39,5% covalență pentru fiecare legătură Li—N iar litiului tricoordinat, numai 26,3% [2323]. Modelul împachetării hexagonale este următorul, în planul *xOy*



Alte structuri în care azotul să fie octacoordinat nu se cunosc pînă în prezent.

Rețele în care azotul asigură coordinanța opt metalelor sînt ca aceea a dinitrurii de uraniu și a fluoro-nitrurilor de zirconiu și toriu, de tip CaF_2: UN_2 [3279], ZrNF [1519] și ThNF [1518, 1519].

Fluoro-nitrurile nu sînt strict stoechiometrice întrucît $N < 1$ (0,9) iar $F > 1$ (1,3) în rapoarte atomice.

La temperatură înaltă probabil că TaON [406] este de tip CaF_2 (ca și ZrO_2 cu care e izotip).

Alte halogeno-nitruri sînt de tip *PbFCl*, în care metalul este coordinat *antiprismatic+1*:

ThNX: X = Cl, Br, I [1517, 1518]

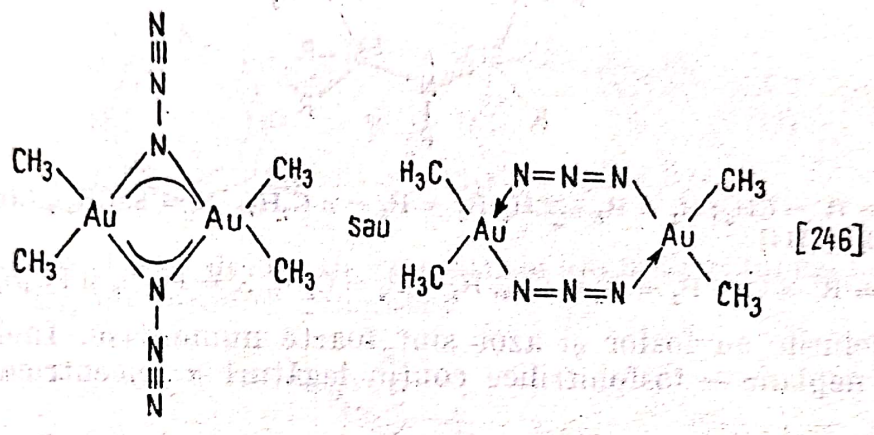
UNX: X = Cl [1516, 1517], Br, I [916]

Azotul împreună cu cîteva alte elemente formează o foarte mare varietate de complecși care conțin cuști sau inele octaatomice. După carbon, azotul este elementul care formează cele mai numeroase cicluri cu atomii altor elemente care sînt în principal cele din perioada a treia. Poziția acestor elemente în sistemul periodic este următoarea:

Grupa / Perioada	I B	II B	III A	IV A	V A	VI A
2			B	C	N	(0)
3			Al	Si	P	S
4		Zn			As	Se
5		Cd		Pb		
6	Au	Hg				

Exemple de astfel de compuşi sînt citate la elementele partenere ale azotului în ciclu sau cuşcă. Cu zincul şi cadmiul, azotul realizează cuşti de tip *cuban* [2650] (p. 557 şi 559). Cu borul se pot forma pe lîngă obişnuitele inele hexaatomice şi inele cu cîte 4 atomi de bor şi 4 de azot [343, 629] (p. 565).

Mercurul cu azotul îşi pot înlănţui atomii ca şi siliciul cu oxigenul formînd reţele analoage [418], astfel încît se pot închide şi inele octaatomice în asemenea structuri. Bis-trinitrura de plumb, $Pb(N_3)_2$ [598], ce conţine metalul coordinat *antiprismatic tetragonal*, avînd formula de coordinaţie $Pb^{[8]}(N^{[2]}{=}N{=}N^{[2]})_2$ în reţea închide inele octaatomice. Sarea analoagă a dimetil-aurului(III) dimer, din datele de structură existente privind simetria D_{2h}, poate fi formulată în două feluri :

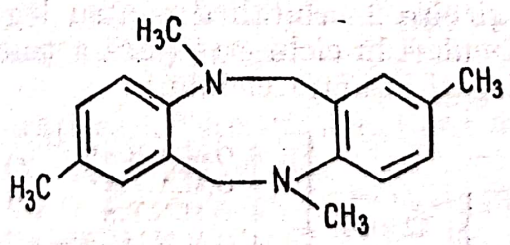


[246]

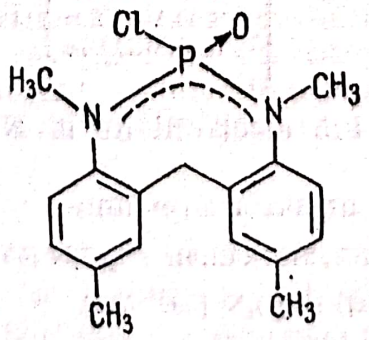
formarea inelului octaatomic fiind mai probabilă.

Aluminiul în schimb realizează cuşcă de tip *cuban*, ca şi alte metale [704] (p. 568). Fenil-imida de fenil-aluminiu tetrameră este un exemplu : $[C_6H_5NAlC_6H_5]_4$ [1506, 1960].

Cicluri octaatomice cu carbon şi azot sînt cele ale unor amine secundare şi terţiare şi ale unor amide şi imide analoage. Ca exemple de asemenea structuri ciclice sînt



[1213]

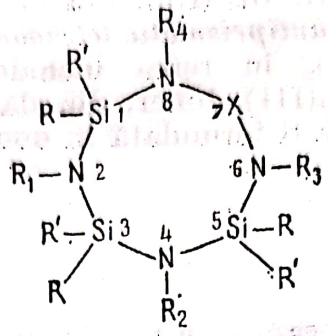


[531]

În acest compus care conține și fosforul ca heteroatom, atomii de azot sînt hibridizați sp^2 și, ca urmare, cu inelul octaatomic plan.

Inelele octaatomice realizate de siliciu și azot „tetrasila-tetrazanii" au fost amintite (p. 584). Școala prof. V. Wannagat asupra compușilor de azot și siliciu a dat numeroase lucrări din acest domeniu (v. de pildă [3113], a 56-a comunicare, cu 39 referințe).

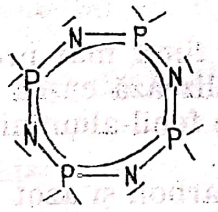
Cîteva exemple de compuși recent obținuți sînt :



– $R = R' = CH_3$; $R_1 = R_2 = CH_3$; $R_3 = R_4 = n\text{-}C_3H_7$, $X = Si(CH_3)_2, CH_3SiCH{=}CH_2, GeCl_2, BC_6H_5$ [3114]

– $R = R' = CH_3$, $R_1 = R_2 = CH_3$, $R_3 = R_4 = C_2H_5$, $X = PC_2H_5$ și PC_6H_5 [3114]

Ciclurile cu fosfor și azot sînt foarte numeroase. Inelele octaatomice — neplane — fosfonitrilice conțin legături π tricentrice :



Considerînd cîte 6 orbitali de la P cu cîte 2 orbitali localizați la liganzi și cîte 2 electroni, rămîn cîte 2 orbitali de tip hibrid *sp* pentru legăturile σ bicentrice și cîte 2 orbitali *d* pentru legături π tricentrice. Schema de orbitali moleculari în ciclu este (fără a ține seama de orbitalii și electronii fosforului legați în afara ciclului) :

4.4 O.A. de la P
+4.4 O.A. de la N
} 32 O.A. {
8 O.M.A.B.σ*
4 O.M.A.T.π*
4 O.M.N.T.π
4 O.M.N.M.
4 O.M.L.T.π
} 16 perechi
8 O.M.L.B.σ

cu 4.3 electroni de la P + 4.5 electroni de la N = 32 electroni = 16 perechi.

Astfel de structură au următorii tetrameri :

$XF_7P_4N_4$: X = F [597, 2707, 2708, 3107], Cl, Br, $(H_3C)_2N$ [597], H_2N, Cl_3PN, OSN [2504]

$X_2F_6P_4N_4$: X = Cl [2653, 2654], $(H_3C)_2N$ [597, 613]

$[(H_3C)_2N]_3F_5P_4N_4$ [613]

$X_4F_4P_4N_4$: X = Cl [2653, 2654], $(H_3C)_2N$ [613]

$[(H_3C)_2N]_nF_{8-n}P_4N_4$: n = 5–8 [613]

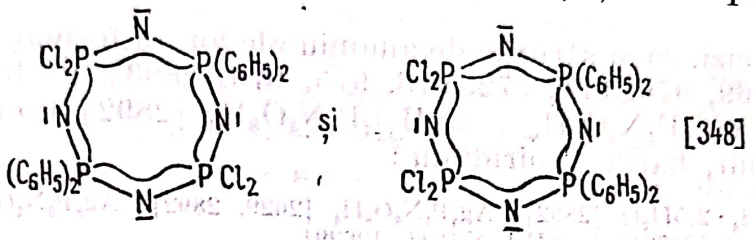
$[(H_3C)_2N]_nCl_{8-n}P_4N_4$: n = 0 [1464, 1568, 1569, 2891, 3321], 1[1748, 2864], 2 (izomeri negeminali) [2864], 2 (5 izomeri) [1748], 3 (4 izomeri) [1748]

$[(H_3C)_2N]_nBr_{8-n}P_4N_4$: n = 0 [344, 3321], 1 [2864]

$(CH_3)_8P_4N_4$ [2704]

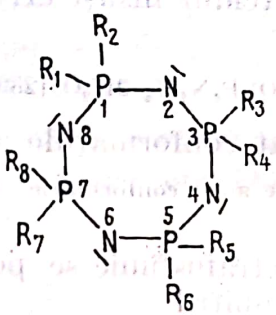
$X_n(C_6H_5)_{8-n}P_4N_4$: n = 0 [1228]; n = 2, X = F, Cl (2 izomeri), Br, NH_2, H_3CNH, $(H_3C)_2N$, $(H_5C_2)_2N$, $H_3CNC_6H_5$, $(H_{11}C_5)_2N$ [313]

Tetramerul difenil-fosfonitrilului ridică o problemă de izomerie sterică [348] întrucît se pot izola două substanţe cu puncte de topire ce diferă cu 80°. S-au preparat şi izomeri de poziţie, ca de pildă



[348]

Se cunosc şi alte detalii de constituţie ale unor compuşi similari cu cei de mai sus, cu formula generală :



Astfel, în compusul cu $R_1 = R_2 = R_5 = R_6 = R_7 = R_8 = F$ şi $R_3 = R_4 = CH_3$ [1927, 3022] s-a stabilit că grupele metil modifică distanţele interatomice în ciclu [1927], găsindu-se 4 distanţe diferite P — N, iar conformaţia „baie" a inelului are o mare tendinţă către planaritate [3022].

Derivaţii cloruraţi caracterizaţi structural mai amănunţit sînt arătaţi în continuare (v. şi p. 621 şi u.).

Compusul cu $R_1 = R_3 = R_5 = R_7 = C_6H_5$ şi $R_2 = R_4 = R_6 = R_8 = Cl$ [491] în care toţi atomii de clor sînt în *cis*, iar inelul în formă de „coroană" — deci antiprismatic — este puţin aplatizat [491].

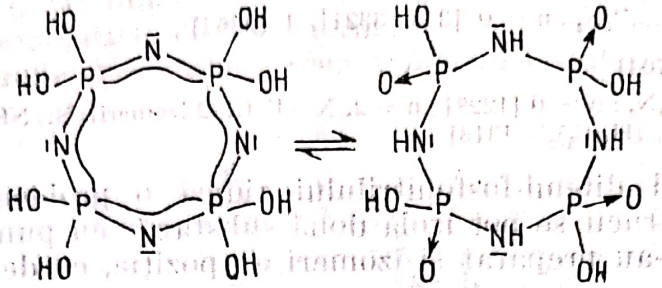
Dacă se supun reacţiilor de substituţie asemenea compuşi există tendinţa ca doi substituenţi să intre în aceeaşi poziţie iar în cazul a patru substituenţi, aceştia să intre cîte doi în două poziţii diametral opuse ca în exemplele :

– $R_1 = R_2 = Cl_3VN-$ şi $R_3 = R_4 = R_5 = R_6 = R_7 = R_8 = Cl$ [2807]
– $R_1 = R_2 = R_5 = R_6 = Cl_2PN-$ şi $R_3 = R_4 = R_7 = R_8 = Cl$ [2807]
– $R_1 = R_2 = H_2N-$ şi $R_3 = R_4 = R_5 = R_6 = R_7 = R_8 = Cl$ [1750]
– $R_1 = R_2 = R_5 = R_6 = H_2N-$ şi $R_3 = R_4 = R_7 = R_8 = Cl$ [1750]

Scanned with OKEN Scanner

Se remarcă deci preferința pentru anumiți izomeri de poziție.

Se cunosc și alte tipuri de izomerie [283, 1202, 1203]. Un caz special de izomerie îl prezintă dihidroxi-fosfonitrilii ai căror tetrameri se formulează ca acizi tetrametafosfimici



Acești acizi, ca și sărurile de amoniu ale lor au format obiectul multor lucrări [969, 970, 971, 972, 973, 975, 976, 2893]. Pe lîngă săruri de amoniu ca $(NH_4)_2P_4N_4O_8H_6$ și $(NH_4)_4P_4N_4O_8H_4$ [2892] se cunosc și săruri de sodiu, argint, bariu și piridiniu:

$Na_4P_4N_4O_8H_4 \cdot 2{,}5H_2O$ [2892]; $Ag_4P_4N_4O_8H_4$ [2629, 2892]; $Ag_8P_4N_4O_8$, $Ba_2P_4N_4O_8H_4 \cdot 2H_2O$ [2892]; $[pyH]_4P_4N_4O_8H_4$ [2629].

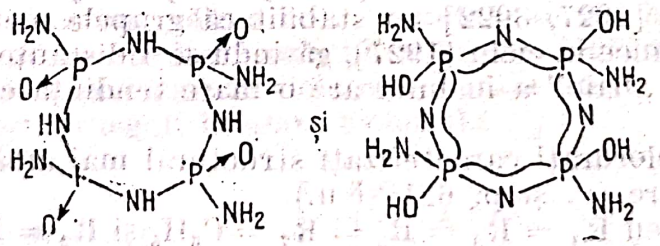
Se cunosc prin urmare trei serii de săruri cu 2, 4 și 8 atomi de hidrogen salificați [2891]. Acidul însuși cristalizează cu 2 moli de apă de cristalizare:

$(HO)_8P_4N_4 \cdot 2H_2O$ sau $(HO)_4(O)_4P_4N_4H_4 \cdot 2H_2O$ [2891].

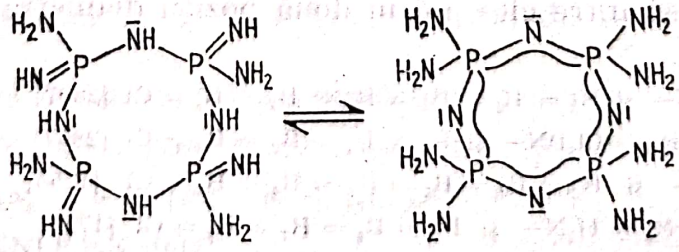
Recent s-au determinat conformațiile a două săruri noi

$K_4[PO_2NH]_4 4H_2O$ [2086] care au o conformație „scaun" și $Cs_4[PO_2NH]_4 6H_2O$ [2086] cu o conformație „baie".

Tetraamida acidului tetrafosfimic se poate formula atît tetrameră cît și ca hidroxi-amino-fosfonitril

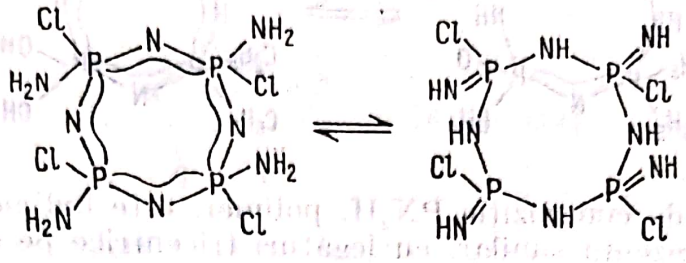


S-au preparat tetraamida [1126] și tetraanilida acidului tetrafosfimic [2629]. Tetraamida acestui acid se poate formula, de asemenea, ca tetramer al diamino-fosfonitrilului:



[968, 2099]

Se cunoaște și amino-clorura fosfonitrilului tetramer [968] care poate fi privită și ca o cloro-imidă a acidului fosfimic tetramer



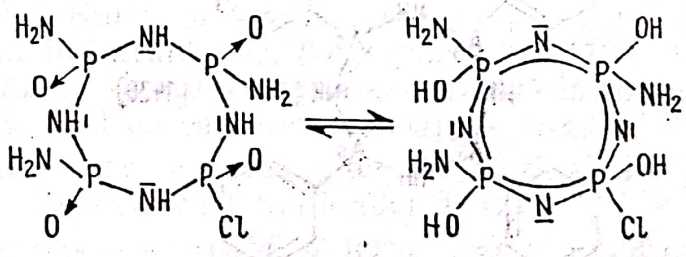
Existența unor esteri și tioesteri ai acidului fosfimic tetramer s-a semnalat în literatură [1789, 1790] și s-au caracterizat forme esterice care derivă de la tautomerii dihidroxi-fosfonitrilici.

Esterul octametilic ($R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = R_6 = R_7 = R_8 = CH_3O-$ conform notației de la p. 609) [83, 490, 2435] are atomii de fosfor coplanari iar cei de azot se situează alternativ deasupra și dedesubtul acestui plan abătîndu-se însă numai puțin (cu 0,5 Å) de la planaritate [490].

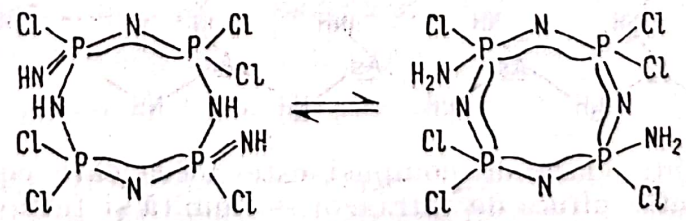
S-a preparat și un ester cu bis-(trifluormetil)-hidroxil-amină, $N_4P_4[ON(CF_3)_2]_8$ [1095].

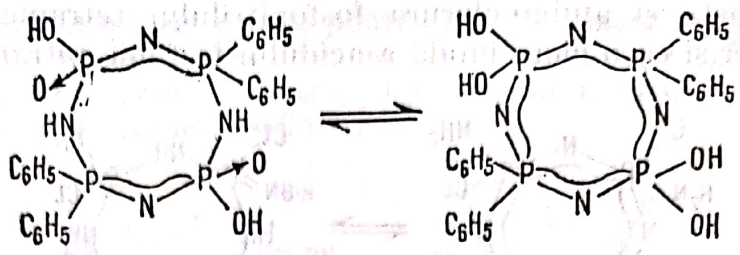
Esterul cu 2,2′-dihidroxi-bifenil(1,1′) formează „spirofosfazena" în care există patru inele heptaatomice închise de atomi de fosfor din ciclu și 2,2′-dihidroxi-bifenil(1,1′) [50].

Este interesant că s-au putut prepara și compuși micști, ca de pildă monocloro-triamida acidului tetrafosfimic [1126], care poate fi formulată, de asemenea, și ca tautomer:

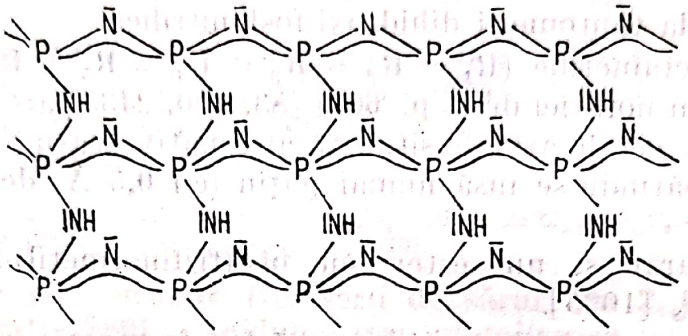


Unii dintre acești compuși micști se pot formula ca tautomeri cu cîte două legături tricentrice, în loc de patru, cum sînt hexacloro-diamino-fosfonitrilul tetramer [968] sau tetrahidroxi-tetrafenil-fosfonitrilul tetramer [348]:

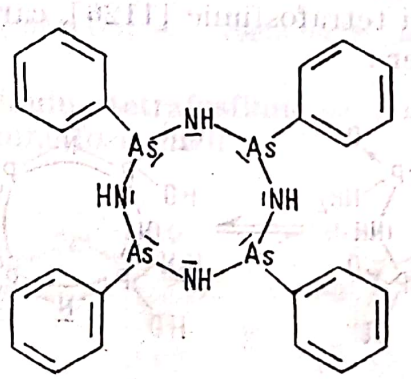




Fosfamul de compoziţie PN_2H, polimer, este bidimensional [2872] şi se poate reprezenta similar, cu legături tricentrice pe o direcţie şi cu legături bicentrice pe direcţie perpendiculară :

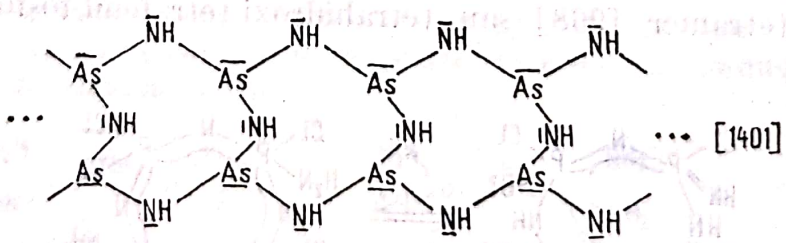


Se cunosc compuşi cu cicluri octaatomice cu *azot* şi *arsen*. Astfel este fenil-arsimida tetrameră



[1430]

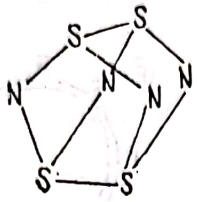
ca şi diarsen-triimida-polimeră $[As_2(NH)_3]_x$ probabil, în lanţ dublu :



[1401]

O importantă clasă de compuşi este aceea care conţine legătura *S—N* [1124]. Tetrasulfura de tetraazot — numită şi tetramerul tionitrozilului este un compus de bază care are o structură de tip cuşcă ce derivă

de la prisma rombică (v. p. 593) în planul ecuatorial situîndu-se atomii de azot :



[614, 1821, 3041]

Ca şi în ciclul fosfonitrilic, există legături π tricentrice, în care atomii de azot sînt atomi centrali şi sînt bicoordinaţi iar atomii de sulf sînt tricoordinaţi. Schema formării de orbitali moleculari este următoarea :

4.4+4.6=40 O.A.

4.5+4.6= 44 electroni= 22 per.

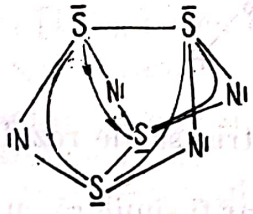
E ↑

40 O.A.

10 O.M.A.B.σ*
4 O.M.A.T.π*
4 O.M.N.T.π
8 O.M.N.M.
4 O.M.L.T.π
10 O.M.L.B.σ

} 22 de perechi

Formula electronică completă este prin urmare :



Ca substanţă, tetrasulfura de tetraazot, N_4S_4, a fost cunoscută cu mult înainte de a i se cunoaşte greutatea moleculară. Prima evidenţă pentru acest compus de a fi tetramer [2630] a apărut după aproape 60 de ani de la primele sinteze. Lucrări preparative cu multe variante sînt descrise în literatură [99, 994, 995, 1177, 1178, 1847, 2008, 2055, 2568, 2839]. Chimia acestui compus este trecută în revistă (cu 66 de referinţe) într-un articol cu caracter monografic [52].

Structura acestui compus a fost studiată şi din punct de vedere redox, pentru a explica existenţa ionilor de tipul $S_4N_4^{2\ominus}$ şi $S_4N_4^{2\oplus}$ [1104].

Acest compus este capabil să formeze aducţi moleculari atît cu acizi aprotici (acizi Lewis) cît şi cu baze, ca de exemplu :

$S_4N_4.nL : nL = 4BF_3$ [3237], BCl_3, $2BCl_3$ [2267], $2SO_3$, $4SO_3$, $TiCl_4$, $SnCl_4$ [3238], $SbCl_5$ [2267, 3238], $SeCl_4$, $TeCl_4$ [2267], $2NH_3$ [2567], $4NH_3$ [2835].

Aducţi de compoziţie mai complicată sînt :

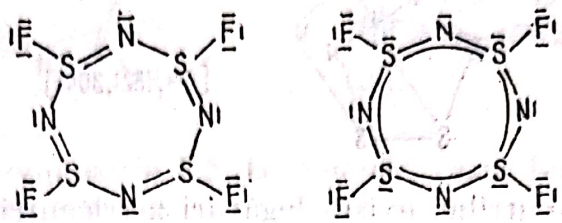
$S_4N_4.L.SO_3 : L = BCl_3$, $SbCl_5$, $SeCl_4$ [2267]

$S_4N_4.L.TeCl_4 : L = SO_3$, BCl_3, $SbCl_5$ [2267]

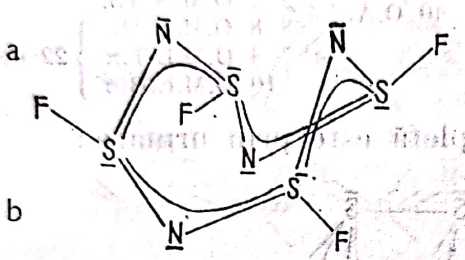
$S_4N_4Fe(CO)$- polimer şi $S_4N_4.Co_2(CO)$-polimer [464]

Se cunoaşte şi un aduct cu bromul, $S_4N_4Br_6$ [640], dar acest compus nu este probabil să păstreze cuşca intactă întrucît şi clorul o transformă. Fluorul formează un compus de adiţie care se formulează cu duble legă-

turi localizate [1106], care mai degrabă pot fi considerate delocalizate, tricentrice dar *asimetrice*.



Inelul este, ca şi S_4N_4, de tip cuşcă însă fără legături N—N. Asimetria legăturilor tricentrice rezultă din distanţe interatomice NSN inegale :



a = 1,66 Å
b = 1,54 Å [709]

Este probabil că asimetria să fie rezultatul respingerii atomilor de F şi N învecinaţi.

Prin aceasta, structura ar fi similară cu cea a inelului fosfonitrilic, ce rezultă şi din considerarea orbitalilor moleculari :

$4.4+6.4+4.4=56$ O.A.

$7.4+6.4+5.4=72e=36$ p.

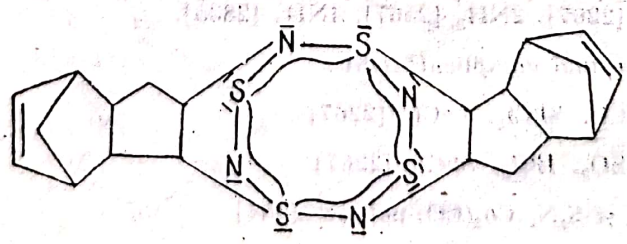
56 O.A. →
- 12 O.M.A.B.σ*
- 4 O.M.A.T.π*
- 4 O.M.N.T.π
- 12+4+4 O.M.N.M.
- 4 O.M.L.T.π
- 12 O.M.L.B.σ

} 36 perechi

Cu unele hidrocarburi nesaturate, ca ciclopentadienă (C_5H_6), norbornenă (C_7H_{10}) sau norbornadienă (C_7H_8) reacţionează ca o dienă, după schema sintezelor „dien", rezultînd :

$S_4N_4.4C_5H_6$, $S_4N_4.2C_7H_{10}$ şi $S_4N_4.2C_7H_8$ [247].

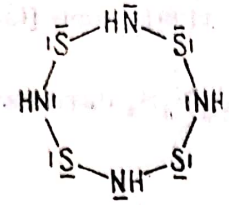
Aductul cu ciclopentadienă se formulează astfel :



[247]

Se cunoaşte produsul de adiţie cu hidrogenul, $S_4N_4H_4$ [3238], care este legat prin atomii de azot, de la care se cunosc atît săruri cît şi deri-

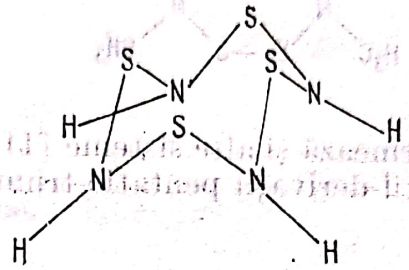
vaţi organici. Cuşca se transformă în inel fără duble legături



cu un total de $4.1+4.4+4.4=36$ O.A.
şi electroni $4.1+4.6+4.5=48e=24$ perechi

36 O.A. $\left\{\begin{matrix}12\ \text{O.M.A.B.}\sigma^* \\ 12\ \text{O.M.N.M.}\ (8+4) \\ 12\ \text{O.M.L.B.}\sigma\end{matrix}\right\}$ 24 perechi

Inelul este antiprismatic, similar cu S_8 :



[709]

Se cunosc aducţi şi cu acest compus, de pildă $S_4N_4H_4AlCl_3$, $S_4N_4H_4AlBr_3$ şi $(S_4N_4H_4)_2SnBr_4$ [195], iar cu butil-litiu se poate „metala" :

$$4C_4H_9Li + S_4N_4H_4 \rightarrow 4C_4H_{10} + S_4N_4Li_4 \quad [195]$$

Clorul şi bromul elementar produc o micşorare a ciclului la unul heptaatomic sau chiar hexaatomic [195].

Una dintre cele mai interesante reacţii ale acestei tetratiotetraimide este aceea de substituţie a atomilor de hidrogen cu aluminiu :

$$H_4N_4S_4 + LiAlH_4 \rightarrow 4H_2 + Li[AlN_4S_4] \quad [1124]$$

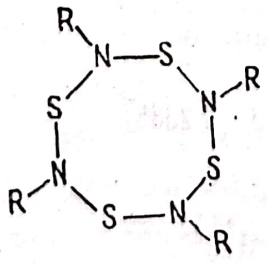
Prin urmare ionul de aluminiu este prins în cuşcă şi, probabil, octacoordinat cu atomii de azot şi sulf.

Regenerarea prin hidroliză a compusului $H_4N_4S_4$ atestă faptul că scheletul S_4N_4 nu se distruge :

$$Li[AlN_4S_4] + 4H_2O \rightarrow LiOH + Al(OH)_3 + H_4N_4S_4 \quad [1124]$$

Alte metale ca Fe, Co, Ni, Pd, Pt suprimă unitatea S_4N_4 formînd compuşi ca $Pt(N_2S_2)_2$ cu două inele pentaatomice chelatice. Faptul că aluminiul intră în cuşcă este deosebit de semnificativ întrucît atestă comportarea unor cicluri sau cuşti ca şi aceea a zeoliţilor sau a clatraţilor. Reacţii de acest fel justifică preocuparea, în cadrul coordinanţei 8, pentru sisteme octaatomice — inele sau cuşti — care pot închide atomi sau ioni asigurîndu-le octacoordinanţă.

Se cunosc mulţi derivaţi organici de la $H_4N_4S_4$ cu formula generală :

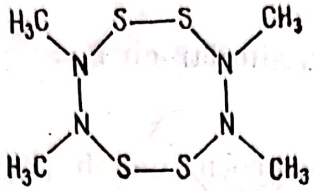


$R = CH_3$ [2900; 2901], C_2H_5 [1752], CH_2OH [100, 1999], $CH_2OCO.CH_3$ [100], $CO.CH_3$ [100], $CO.NH.C_6H_5$ [100]

Se cunosc și săruri de la acest compus :

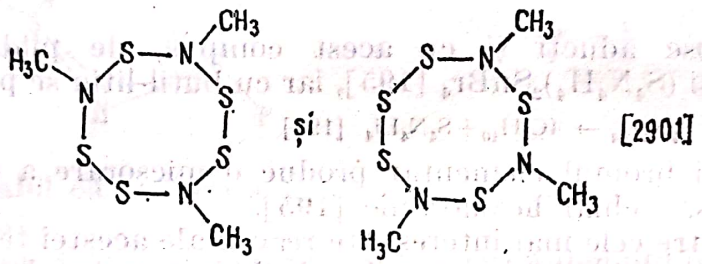
$M_4N_4S_4$: M = Li [195], Na[1129], Ag [1127]; $Na_2H_2N_4S_4$ 1129]; *trans*-$[CuCl]_2H_2N_4S_4$ [1127].

S-a preparat și un izomer al compusului $(CH_3)_4N_4S_4$ care este o dihidrazidă ciclică :



[1780]

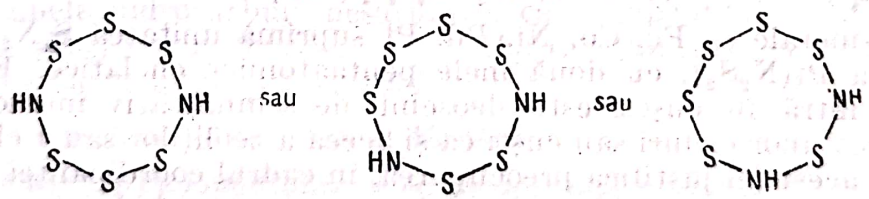
Azotul și sulful formează și alte sisteme [1123] cu inele octaatomice. De pildă, se cunosc metil-derivații pentatio-triimidei în următorii izomeri de poziție :



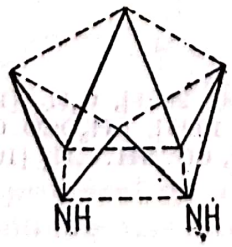
[2901]

Acestui compus i se cunoaște și triimida de bază (1,2,3,5,7,4,6,8-pentatiotriimida) ca și produsul de condensare a lui cu formaldehidă [1045].

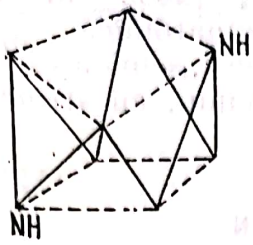
S-a separat cromatografic hexatio-diimida $S_6(NH)_2$ [3147] însă nu se cunoaște care dintre izomerii posibili este substanța preparată :



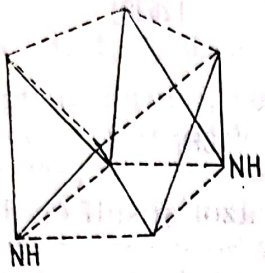
Acești izomeri s-au identificat a fi inele antiprismatice care pot fi formulate astfel :



izomerul 1,3 [2385]

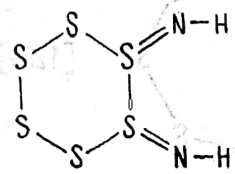


izomerul 1,4 [1164, 2385]
(p.t. = 130°)



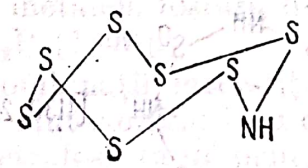
izomerul 1,5 [1164, 2385]
(p.t. = 153°)

S-a izolat și un izomer de ciclu



; (p.t. = 123°) [1164]

Heptatio-monoimida, sau heptasulfimida, S_7NH, este un compus mult studiat [101, 479, 1044, 1121, 1122, 1123, 1125, 1127, 1128]. Inelul său octaatomic este ca și pentru ceilalți compuși, antiprismatic întocmai ca S_8



Formează multe săruri și combinații organice, cum sînt :

MNS_7 : M = Cu, Ag [1127]

$Hg(NS_7)_2$ și $Hg_2(NS_7)_2$ [1128, 2000]

RNS_7 : R = CH_2OH [101, 3215], $CO.CH_3$ [1044, 1112], $CO.C_6H_5$ [1122]

$R_2NCH_2NS_7$: R = CH_3, C_2H_5 [3215]; R_2 = $(CH_2)_5$, $-CH_2CH_2OCH_2CH_2-$ [3215]

$(H_5C_2OCO)_2NNS_7$ [1721]

Legătura NH se poate substitui cu o legătură N—S formîndu-se fie acid sulfonic, fie compuși biciclici cu punți de sulf :

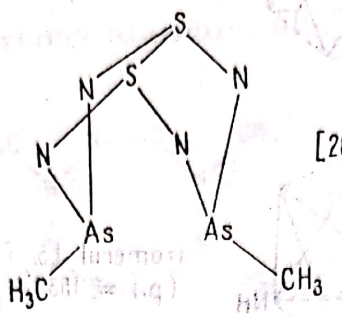
S_7N-SO_3H [1125]

$S_7N-(S)_n-NS_7$: n = 1, 2 [1131], 3, 5 [1045]

Tetraarseno-tritioimida, As_4S_3NH, probabil de tip cușcă, formează și ca săruri de Li, Na, NH_4, Mg, Al și aducți cu NH_3. Sarea de bariu are

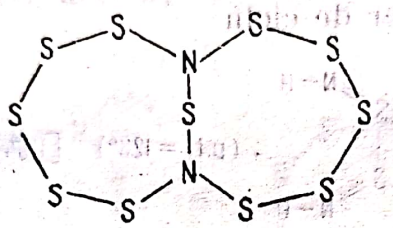
compoziția : $[Ba(NH_3)_8]\,[As_4S_3N.4NH_3]$ [2835], în care există probabil atît bariu octacoordinat cît și cușcă octaatomică.

Un alt compus cu inel octaatomic („semicușcă"?) este 3,7-dimetil-1,5,2,4,6,8,3,7-ditia(IV)-tetraaza-diarsocinul, cu structura



[2630]

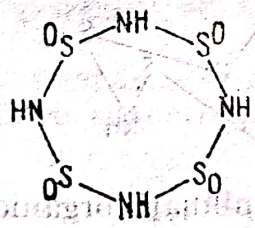
S-a putut obține și un compus cu azot și sulf cu două inele octaatomice *condensate*



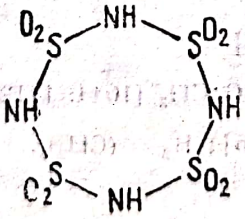
[1294]

probabil cu o conformație în care două antiprisme au o față triunghiulară comună.

Tetraimidele ciclice ale acizilor sulfuros și sulfuric sînt formate și ele din inele octaatomice :



[1130, 2627]



[86]

Un inel similar cu S_4N_4 formează azotul și cu seleniul : Se_4N_4 [1474, 2908].

Structura și derivații acestui compus nu au fost studiați mai de aproape pînă în prezent.

Din materialul existent privitor la compușii azotului în care acesta este octacoordinat, reiese că atomii acestui element sînt octacoordinați în structuri cu totul excepționale. De asemenea sînt rare rețelele în care

azotul asigură coordinanța 8 pentru atomii parteneri. Sînt deosebit de frecvente în schimb, inele cu 8 atomi și structurile de tip cușcă octa-atomice.

4.15.2. FOSFORUL

15 P

Valențe : 3, 5

Coordinanțe : 3, 4, 5, 6, 8

Între alotropii fosforului, cel alb format din molecule tetraatomice cu structură de cuști tetraedrice, și cel negru, polimer-tridimensional cu cîte 3 vecini la 90°, se situează fosforul roșu care dispune de elemente structurale formate din cuști octaatomice P_8 similare cu moleculele N_4S_4 dar legate între ele în lanț și lanțurile se leagă între ele—mai rar—într-o rețea tridimensională [2997]. Se cunosc relativ mulți compuși de fosfor cu legături P—P, cum sînt unele hidruri din seriile [224] :

P_nH_{n+2} $3 \leqslant n \leqslant 7$

P_nH_n $3 \leqslant n \leqslant 10$

P_nH_{n-2} $3 \leqslant n \leqslant 8$

P_nH_{n-4} $4 \leqslant n \leqslant 9$

Seria P_nH_n este monociclică, iar dacă $n = 8$ atunci ciclul este octa-atomic. La hidroliza Ca_3P_2 s-a izolat un compus P_7H_5O [45], în care ansamblul de 7P și O ar putea forma o cușcă octaatomică. Fosfura de fenil-staniu tetrameră are o structură de tip cuban : $[C_6H_5SnP]_4$ [2677].

Printre compușii cu metalele fosfura de diiridiu este descrisă cu o rețea de tip *anti-*CaF_2, Ir_2P [1890].

Se cunosc și alte combinații interstițiale ale fosforului cu unele metale în care atomii de P sînt conținuți cu numere de coordinație variabile, inclusiv 8. Așa sînt tetrafosfura de pentanichel, Ni_5P_4 [894], în care vecinii fosforului variază între 4 și 9. Difosfura de trihafniu, Hf_3P_2 [1834], conține atomii de P cu N.C. = 7 și 8. În tetrafosfura de heptaniobiu, Nb_7P_4 [2574], coordinanța atomilor de fosfor este de 7, 8 și 9 în formă de *prismă trigonală+1*, *+2 respectiv +3*, cu atomi de niobiu. Fosfura de trimolibden, Mo_3P [2723], are atomii de fosfor octacoordinați.

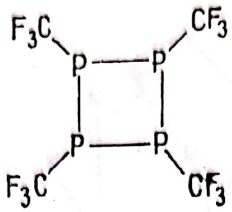
În alte fosfuri, atomii de fosfor sînt aceia care asigură coordinanța 8 atomilor metalici. *Tetrafosfura de tritoriu*, Th_3P_4 [726, 1580, 1665, 1974, 2340, 3255], este reprezentativă, tipul acesta de rețea devenind un tip de referință. În acest tip de rețea metalul este coordinat *dodecaedric*.

Difosfura de tribariu este de tip *anti-*Th_3P_4, mai exact de tip *anti-*Ce_2S_3 (grup spațial cubic $I\bar{4}3d$), în care fosforul este coordinat dodecaedric de 8 Ba, fiecare al nouălea gol dodecaedric în rețea nefiind ocupat : Ba_3P_2 [1843, 1844].

Se cunoaște structura unor fosfocalcogenuri metalice, de tip PbFCl, deci cu coordinanță *antiprismatică+1*, ca de pildă MPX : M=lantanid și Y, X=S, Se, Te [1403] și M= Th, U ; X=S, Se [1402].

Scanned with OKEN Scanner

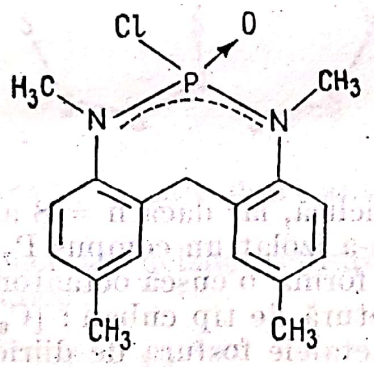
Este foarte interesantă structura tetramerului trifluormetil-fosforului căci formează un inel *tetraatomic* (și nu cușcă octaatomică, cum ar fi de așteptat) :



[1870]

Numeroase combinații formează fosforul cu unele elemente din perioada a doua, cu carbonul sau cu borul dar mai ales cu azotul și oxigenul cu care se leagă ciclic. Ciclurile octaatomice sînt deosebit de frecvente.

Fosforul ca heteroatom intră în compoziția a numeroase cicluri ale substanțelor organice. În ciclu poate participa fie singur fie ca partener al altor heteroatomi. Un asemenea exemplu de ciclu octaatomic este și ciclul cu azot (hibridizat sp^2) din compusul următor :



[531]

Reprezentanți ai compușilor ciclici, cu 8 atomi în ciclu, cu *legături B—P*, sînt dimetil-fosfaboranul tetramer : $[(H_3C)_2PBH_2]_4$ [500] și bis-[trifluor-metil]-fosfaboranul tetramer : $[(F_3C)_2PBH_2]_4$ [499].

Cicluri octaatomice cu *legături P—N* se realizează în fosfonitrili (v. și p. 608—612). Exemplele de astfel de compuși sînt :

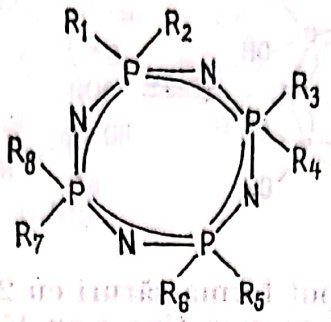
$F_8P_4N_4$	[597, 2707, 2708, 3107]
$R_nF_{8-n}P_4N_4$:	n = 1, R = NH_2 [2504], Cl_3PN, OSN [2504], Cl, Br [597]; n = 2, 4, R = Cl [2653, 2655]; n = 6, R = C_6H_5 [313]
$[(H_3C)_2N]_nF_{8-n}P_4N_4$:	n = 1, 2 [597, 613], 3, 4, 5, 6 [613]
$Cl_8P_4N_4$	[1464, 1568, 1569, 2891, 3321]
$[(H_3C)_2N]_nCl_{8-n}P_4N_4$:	n = 1 [1749, 2864], 2 (5 izomeri) [1749], 2 (izomeri negeminali) [2864], 3 (4 izomeri) [1749]
$(C_6H_5)_nCl_{8-n}P_4N_4$:	n = 4 (4 atomi de Cl în poziții *cis*, într-un inel antiprismatic puțin aplatizat) [491], 6 (doi izomeri) [313]
$Br_8P_4N_4$	[343, 3321]
$R_nBr_{8-n}P_4N_4$:	n = 1, R = $(H_3C)_2N$ [2864]; n = 6, R = C_6H_5 [313]

Scanned with OKEN Scanner

$R_8P_4N_4$: $R = CH_3$ [2704], C_6H_5 [348, 1328], C_6H_5 (compusul izo) [348]

$R_2(C_6H_5)_6P_4N_4$: $R = NH_2$ [348], CH_3NH, $(CH_3)_2N$, $(C_2H_5)_2N$, $C_2H_5NCH_3$, $(H_{11}C_5)_2N$ [313]

Unii compuși, de formulă :



se cunosc mai amănunțit în privința izomeriei de poziție. De pildă dacă $R_1 = R_2 = CH_3$ și $R_3 = R_4 = R_5 = R_6 = R_7 = R_8 = F$ distanțele interatomice în ciclu sînt modificate de grupele metil [1927], existînd patru distanțe diferite P—N într-un inel de conformație baie aplatizată [3022].

Se mai cunosc următorii compuși :

$R_1 = R_2 = Cl_3VN$ și $R_3 = R_4 = R_5 = R_6 = R_7 = R_8 = Cl$ [2807]

$R_1 = R_2 = R_5 = R_6 = Cl_2PN$ și $R_3 = R_4 = R_7 = R_8 = Cl$ [2807]

$R_1 = R_3 = R_4 = R_5 = R_7 = R_8 = Cl$ și $R_2 = R_6 = NH_2$ [1750]

$R_1 = R_2 = R_5 = R_6 = NH_2$ și $R_3 = R_4 = R_7 = R_8 = Cl$ [1750]

$R_1 = R_2 = R_5 = R_6 = Cl$ și $R_3 = R_4 = R_7 = R_8 = C_6H_5$ [348]

$R_1 = R_2 = R_7 = R_8 = Cl$ și $R_3 = R_4 = R_5 = R_6 = C_6H_5$ [348]

Izomeriile posibile în substanțe de acest tip se tratează în [283, 348, 1202, 1203]. Astfel, s-au caracterizat ca „β-*trans*" următorii compuși :

— N-metil-N-ciclohexil-amino-clorofosfonitrilul tetramer :

$R_1 = R_3 = R_5 = R_7 = \text{ciclo-}C_6H_{11}NCH_3$ și $R_2 = R_4 = R_6 = R_8 = Cl$ [283]

— fenil-cloro-fosfonitrilul tetramer :

$R_1 = R_3 = R_5 = R_7 = C_6H_5$ și $R_2 = R_4 = R_6 = R_8 = Cl$ [1203] și

— fenil-dimetil-amino-fosfonitrilul tetramer :

$R_1 = R_3 = R_5 = R_7 = C_6H_5$ și $R_2 = R_4 = R_6 = R_8 = (CH_3)_2N$ [1203]

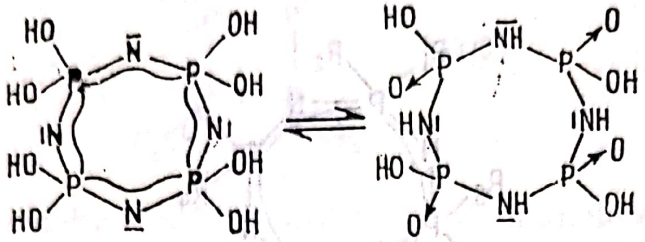
Pentru ultimii doi compuși se cunosc și izomerii *cis* și α-*trans* [1203].

S-a obținut și dimetil-eterul dihidroxo-fosfonitrilului tetramer : $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = R_6 = R_7 = R_8 = CH_3O$ [83, 490, 2435] care este descris a avea în ciclu atomii de fosfor în plan iar atomii de azot alternativ deasupra și dedesubtul acestui plan (devierea de la planaritate este de numai 0,5 Å.) [490].

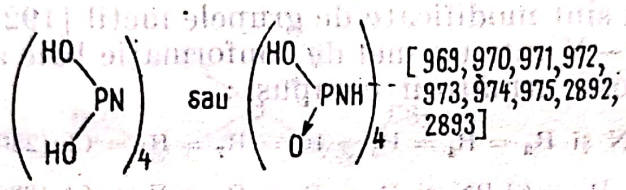
Se cunosc și alți eteri cum este cel obținut cu 2,2′-dihidroxi-bifenil [50] sau cu bis-[trifluor-metil]-hidroxil-amină [1095].

Scanned with OKEN Scanner

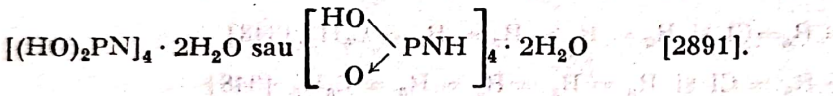
Precum s-a arătat (p. 610) dihidroxifosfonitrilul, ca și aminofosfonitrilii pot subsista în două forme tautomere. În forma tautomeră fosfonitrilii de acest fel sînt și tetrameri ai acidului fosfimic :



În calitate de acizi, pot forma săruri cu 2, 4 și 8 atomi de hidrogen substituiți [2892]. Lucrări preparative s-au făcut în mare număr privitoare la acest acid și sărurile sale de amoniu :



Acidul liber cristalizează cu 2 moli de apă

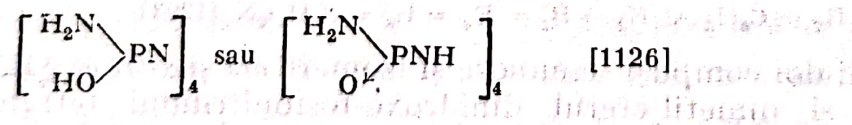


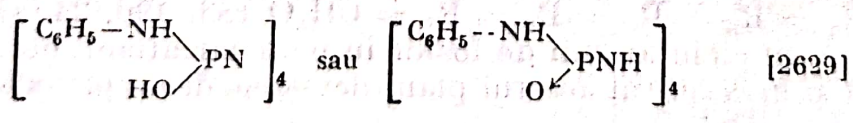
S-au preparat și săruri de sodiu, bariu [2892], argint [2629, 2892] și de piridiniu [2629]. Pentru sărurile de potasiu și cesiu s-au determinat conformațiile inelului octaatomic :

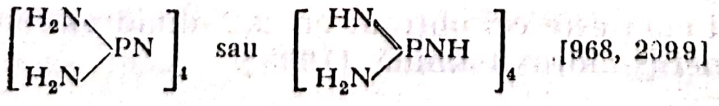
$K_4[PO_2NH]_4 . 4H_2O$; conformația scaun [2086]

$Cs_4[PO_2NH]_4 . 6H_2O$; conformația baie [2086]

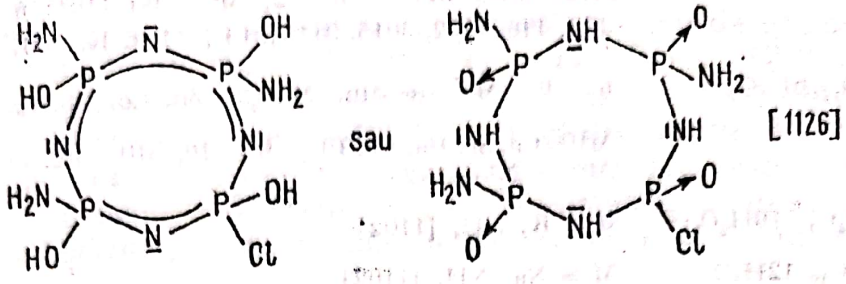
De asemenea se cunosc amida, anilida și amidina acidului fosfimic tetramer :







Au fost caracterizaţi cîţiva compuşi micşti cum sînt monocloruratriamida acidului fosfimic tetramer :

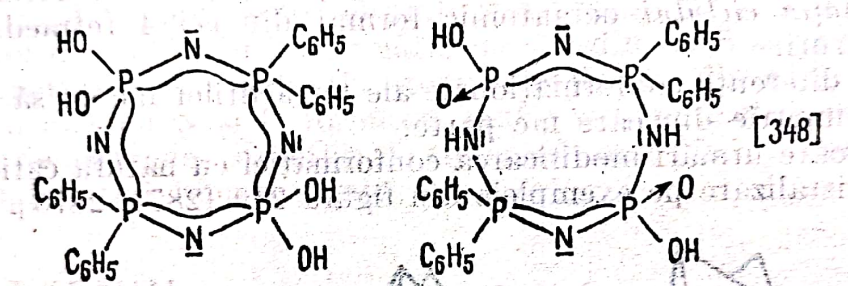


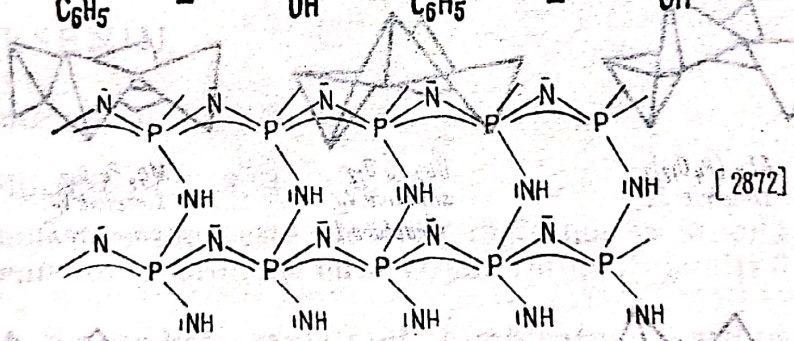
şi unele cloroamine, ca de pildă :

$Cl_6(NH_2)_2P_4N_4$ [968]

$Cl_4(NH_2)_4P_4N_4$ [968]

Este interesant compusul tetrafenil-tetrahidroxo-fosfonitrilul, care în forma tautomeră are aceeaşi structură electronică în ciclu ca şi fosfamul, $(PN_2H)_x$:





În amestec cu derivaţii trimerului acidului fosfimic s-au obţinut esteri şi tioesteri ai acidului fosfimic tetramer [1789, 1790].

Cicluri octaatomice cu *legături P—O* se cunosc în oligomerii acizilor fosforului. Acizi şi derivaţi tetrameri închid inele de 8 atomi. Tetramerul acidului metafosforos se cunoaşte ca ester butilic : $[n\text{-}H_9C_4OPO]_4$ [2684].

Acidul tetrametafosforic se cunoaşte şi este caracterizat prin multe metode fizice : $[HOP(O)O]_4$ [256, 1348, 1349, 2433, 2501, 2874, 2875, 2987, 2988, 3129].

Se cunosc de multă vreme săruri ale acidului tetrametafosforic, unele considerate ca derivînd de la *dimetafosfat*, cum sînt cele de plumb, bismut sau cadmiu [985, 986]. Multe din ele au fost totuşi formulate corect,

ca de pildă

$M^{I}_{4}P_4O_{12}.nH_2O$: n = 0, $M^{I} = NH_4$ [2506, 3119], Tl [819, 1102], Na [74, 446, 1102, 3015, 3119]; n = 2, M^{I} = K [3119]; n = 4, M^{I} = Na [74, 446, 1102, 3015, 3119], Li [3119], K, NH_4 [1102]

$M^{II}_{2}P_4O_{12}.nH_2O$: n = 0, M^{II} = Mn, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, Ca, Ba; n = 8, M^{II} = Ca, Sr, Ba, Cu, Pb; n = 10, M^{II} = Mg, Zn, Cd; n = 12, M^{II} = Ni [1102]

$MNa_3P_4O_{12}.10H_2O$: M = K, NH_4 [1102]

$MK_3P_4O_{12}.12H_2O$: M = Na, NH_4 [1102]

$M(NH_4)_3P_4O_{12}.12H_2O$: M = Na, K [1102]

$M^{III}_{4}(P_4O_{12})_3.nH_2O$: n = 0, M^{III} = Bi, Fe [1102], Al [2274]; n = 12, M^{III} = Bi [1102]

Deși acest acid s-a considerat cu o singură etapă de disociere [3015], totuși s-a preparat și un tetrametafosfat de disodiu și dihidrogen: $Na_2H_2P_4O_{12}$ [1183].

Deosebit de interesante sînt studiile privitoare la structura spațială, la *conformația ciclului* octaatomic format din cei 4 tetraedri legați în diverse săruri.

Mici diferențe conformaționale ale tetraedrilor fac ca să se schimbe clasa de simetrie din care fac parte.

Se poate urmări modificarea conformației cu natura cationului și a apei de cristalizare pe exemplele din figura 249 [2874, 2875].

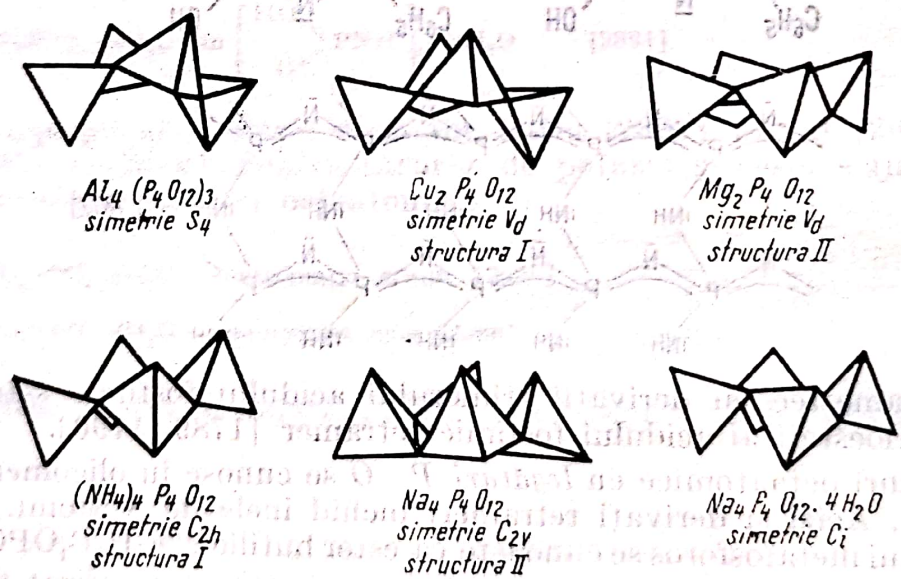


Fig. 249. — Diverse conformații pentru anionul tetrametafosfat [1241], clasele de simetrie sînt arătate prin notația Schoenflies [828].

Diferitele simetrii ale conformerilor anionului $P_4O_{12}^{4\ominus}$ în solid, ca acelea arătate în figura 249 se datoresc influenței pe care cationul o are la generarea rețelei, principalii factori fiind electronegativitatea și numărul de coordinație ce-i revine cationului respectiv.

Dizolvarea nu influențează simetria anionului în sarea de amoniu; dizolvată, ea se păstrează ca și în solid. Sărurile de sodiu, cea anhidră și cea hidratată își modifică simetria anionului la dizolvarea trecînd de la C_{2v} respectiv de la C_i la simetria C_{2h} proprie și sării de amoniu, așa cum rezultă din structurile spectrelor Raman și IR [2874, 2875].

Aceeași simetrie, C_{2h}, o are în soluție și sarea de potasiu. Schimbarea simetriei la dizolvare întîlnită și în cazul ionului de octaciano-molibdat (v. p. 512—514) arată că în soluție simetria este asigurată prin legături de hidrogen, indiferent de natura cationului, simetrie care datorită acestor legături, se poate păstra numai în sarea de amoniu, în stare solidă.

Proprietățile anionului tetrametafosforic de a funcționa ca agent complexant sînt trecute în revistă, într-o monografie [3128]. Prin comparație cu anionul trimetafosfat, tetramerul complexează cationii de circa 100 ori mai puternic. Această proprietate se poate pune pe seama diferenței de rigiditate a celor două cicluri. În trimerul hexagonal, plan sau puțin deformat (vană sau scaun) atomii de oxigen sînt mai puțin apți a se adapta cerințelor de coordinare ale metalului decît tetramerul, care pe lîngă flexibilitate mai mare are și un atom de oxigen în plus în ciclu. Astfel, tetramerul poate acționa ca agent complexant maximum tetradentat pe cînd trimerul este cel mult tridentat.

Fosforul ca element cu numărul de coordinație 8 se poate găsi numai în structuri interstițiale. Cu atomii metaloidici din perioada 2, B și C, dar mai ales cu N și O formează multe sisteme ciclice octaatomice. Formează de asemenea structuri de tip cușcă, însă pînă în prezent se cunosc numai puțini reprezentanți.

4.15.3. ARSENUL

Valențe : 3, 5

33 As

Coordinanțe : (2), 3, 4, 5, 6, (8)

Arsenul elementar este alcătuit, în forma sa stabilă dintr-o rețea în care atomii sînt coordinați cu 3 vecini apropiați și alți 3 mai îndepărtați.

Mai puțin studiate structural, combinațiile coordinative cu arsen nu sînt în mare număr cunoscute și probabil de aceea nici compuși în care atomii acestui element să fie octacoordinați nu s-au semnalat în număr mare. În compuși de tip MAs : M = Nb, Ta, Mo, W, Re [1261] se pare că N.C. = 6.

O rețea de tip *anti-*CaF_2 cu arsen *coordinat cubic* are arseniura de dimagneziu Mg_2As [860, 1480] care a fost luată ca referință pentru multe aliaje cu această structură pe care o are și LiMgAs [1732].

Octacoordinanță *dodecaedrică* revine arsenului în compuși cu unele lantanide într-o rețea de tip *anti-*Th_3P_4 : Ln_4As_3 : Ln = Ce, Pr, Nd [2198].

Este demn de remarcat că în același tip de rețea, cu alte metale ocupă pozițiile de coordinanță 6.

Structuri în care arsenul asigură octacoordinanță unor metale sînt cele de tip Th_3P_4, în compuși ca Th_3As_4 [3255] și U_3As_4 [981, 3255, 3277].

Coordinanţa *antiprismatică+1* asigură arsenul şi calcogenii în structuri de tip *PbFCl*, metalelor ca MAsX : M = lantanid, X = S, Se, Te [1403], M = Th, U, X = S, Se şi M = U ; X = Te [1402]. Se cunosc şi compuşi nestoechiometrici cu această reţea [213].

În arseno-sulfura $PbTlAgAs_2S_5$ [1933] arsenul şi sulful asigură N.C.=8 şi 11 pentru Pb şi Tl.

Se cunoaşte hexafluoro-arseniatul(V) de tetranitrato-arsen(V), singura specie de nitrato-complex-cationic al arsenului pînă acum $[As(NO_3)_4]^{\oplus}$ $[AsF_6]^{\ominus}$ [3134], în care arsenul ar fi octacoordinat dacă nitratul ar fi coordinat chelatic bidentat.

Printre compuşii ciclici ai arsenului este interesant de semnalat tetramerul trifluor-metil-arsenului care nu formează cuşcă sau inel octaatomic, ci unul tetraatomic, analog compusului cu fosfor [1874], (vezi p. 620).

Se cunosc compuşi ciclici ai arsenului, cu cicluri octaatomice, cu elemente ca bor, azot, oxigen şi sulf.

Un astfel de compus cu borul este dimetil-arsino-boranul tetramer : $[(H_3C)_2AsBH_2]_4$ [2903].

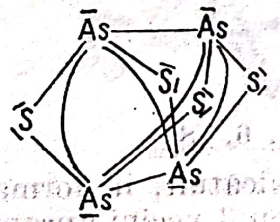
Fenil-arsimida tetrameră este probabil ciclică şi ea : $[C_6H_5AsNH]_4$ [1430], iar diarsino-triimida polimeră este alcătuită probabil din cicluri octaatomice condensate [1401].

Fenil-arsin-oxidul $[C_6H_5AsO]_4$, *p*-tolil-arsinoxidul : $[H_3CC_6H_4AsO]_4$ şi *p*-anisil-arsinoxidul $[H_3COC_6H_4AsO]_4$ sînt tetrameri, probabil tot ciclici [331].

Ciclu octaatomic de arsen şi oxigen se realizează probabil şi în sarea taloasă a acidului tetrametaarsenic, $Tl_4As_4O_{12}$ [819].

Fenil-arsinosulfura este tot tetrameră : $[C_6H_5AsS]_4$ [81, 82, 332], ca şi perfluorofenil-arsinosulfura : $[F_5C_6AsS]_4$ [1175].

Cu sulful, arsenul formează o combinaţie de tip cuşcă similar cu N_4S_4 dar cu atomii de sulf în planul ecuatorial

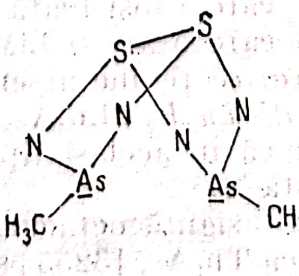


[2497]

Structură de tip cuşcă are şi compusul obţinut din As_4S_4, de compoziţie :

$[Ba(NH_3)_8][As_4S_3N.4NH_3]_2$ [2835]

S-a preparat şi un compus octaatomic „semicuşcă" cu atomi de sulf, azot şi arsen, de structura următoare :



[2630]

Din puținele date existente se poate conchide că, deși asemănător cu fosforul, arsenul este foarte puțin cunoscut la coordinanța 8, pînă în prezent, însă fără îndoială că se vor găsi în viitor și alte combinații ale sale, la această coordinanță.

4.15.4. STIBIUL

Valențe : 3, 5

51 Sb

Coordinanțe : 3, 4, 5, 6, (8)

Ca și arsenul, stibiul metalic este format din straturi cu atomi hexacoordinați cu 3 vecini mai apropiați. În stare lichidă, se apreciază că stibiul ar avea pentru atomii săi o coordinanță medie de 8 [964].

Se cunoaște un aliaj al stibiului cu taliul în raport atomic 1 : 1, cu rețea de tip *CsCl* : TlSb [3183].

Stibiul formează și alte faze cubice în cîteva aliaje ale sale. Astfel sînt :

– de tip Cu_2MnAl : Pd_2MnSb [1256], Cu_2MnSb [2216, 2287] și $Cu_{45}Ni_{19}Sb_{26}$ [2287],

– de tip Fe_3Al : M_3Sb : M = Li, Cu [2287],

– de tip $CaF_2(Mg_2As)$: MMgSb : M = Li [1732], Cu [860],

– de tip Cr_3Si : V_3Sb [1949].

Rețeaua de tip $CuAl_2$ o au aliajele MSb_2 : M = Ti, V [2287].

Deosebit de interesant este faptul că într-o rețea de tip Th_3P_4, stibiul în unele aliaje ocupă poziții *dodecaedrice* iar în altele pe cele octaedrice ca și arsenul (v .p. 625). Structura normală, cu stibiu hexacoordinat, o are tetrastibiura de triuraniu U_3Sb_4 [3255].

Rețeaua de *anti*-Th_3P_4 revine unor tristibiuri tetralantanidice, ca de pildă :

Ln_4Sb_3 : Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Y [1042], Eu [1665], Tb, Dy [1042, 1360], Ho [1360], Yb [349, 1042, 1360]

În alte aliaje, ca acela cu litiul, Li_3Sb [3317, 3318], stibiul este coordinat cu 2 + 6 atomi (într-o a doua formă?) asemănător ca și azotul în Li_3N (v. p. 605—606).

În aliajul Mo_3Sb_7 [1486] fiecare Mo este anturat de $4Sb_I$ și $4Sb_{II}$ la vîrfurile unei antiprisme întrucîtva distorsionate [1486].

Se cunosc mai multe faze în raport atomic 1 : 1 ale stibiului MSb : M = Nb, Ta, Mo, W, Re [1261] care sînt probabil cubice.

Oxofluorura de stibiu(III) este, într-o varietate a ei, cubic (de tip LaOF?), SbOF [132].

Împreună cu calcogenii, stibiul formează compuși interstițiali cu unele lantanide și actinide de tip *PbFCl*, ca de exemplu MSbX : M = Ln și Y, X = S, Se, Te [1403]; M = Th, X = S, Se [1402] și M = U, Se, Te [1403].

Rețeaua *piroclorului* revine hidroxo-hexaoxidului de tristibiu, $Sb_3O_6(OH)$ [788], în care o treime din atomii metalului se coordinează cu opt atomi de oxigen.

Scanned with OKEN Scanner

În rețelele de tip piroclor (și werberită, înrudită), $M^{II}_2Sb_2O_7$, stibiul(V) este coordinat octaedric iar M^{II} hexagonal-bipiramidal. Compusul de mai sus al stibiului este deci $Sb^{III}Sb^{V}_2O_6(OH)$ cu jumătate din numărul golurilor de octacoordinare neocupate. Dar într-o „sare" de sodiu a acestui compus se ocupă integral aceste goluri : $NaSb^{III}Sb^{V}_2O_7$ [3018].

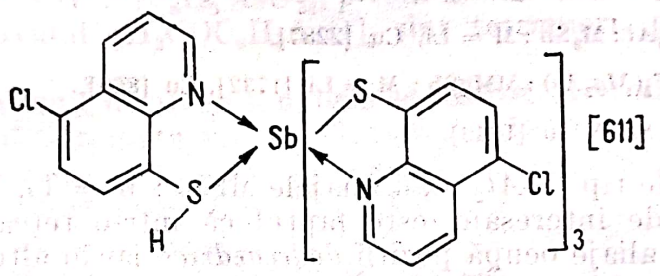
Este interesant faptul că și Sb_2O_4 (exact $Sb_2O_{4,25(5)}$) s-a găsit a avea o rețea cubică de tip piroclor, deficientă, atît cu goluri cationice de octacoordinare cît și cu goluri anionice. Astfel putem scrie $(Sb_2O_{4,25})_3 \cong Sb_6O_{13}$ sau $Sb^{III}Sb^{V}_2O_6O_{0,5}$ [2887].

O altă curiozitate a chimiei stibiului este formarea de cationi octaatomici în unele soluții cărora le dau culoarea albastră, $Sb^{2\oplus}_8$ [2269], probabil fiind de tip cușcă. (Pe lîngă asemenea cationi s-au mai pus în evidență și specii de tip $Sb^{2\oplus}_4$ care dau culoarea galbenă soluțiilor respective).

Stibiul *pentavalent* poate forma tetrakis-chelați cationici cu unii liganzi bidentați ca de pildă cu anionul tropolonat :

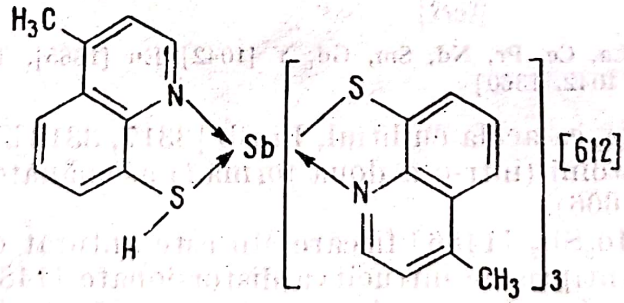
$$Sb[T]_4[B_{12}Cl_{12}] \qquad [2114]$$

În schimb 5-clor-8-mercaptochinolinatul chelatizează stibiul *trivalent* :



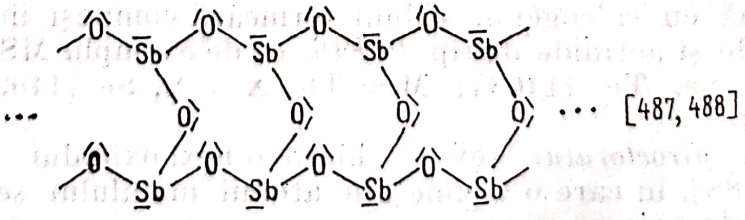
[611]

În soluție de CCl_4 s-a putut pune în evidență existența tetrakis-chelatului de stibiu(III) cu 4-metil-8-mercapto-chinolină :



[612]

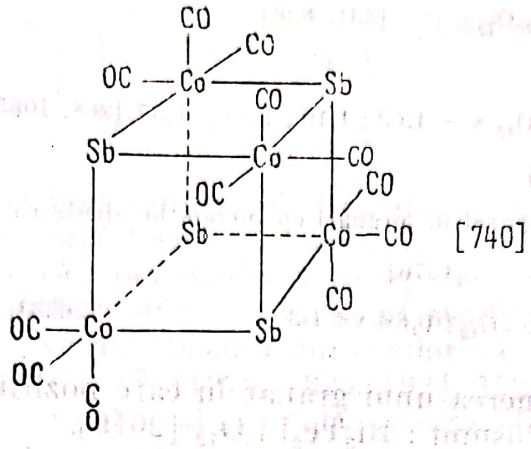
Trioxidul de distibiu este polimer în lanțuri duble, în care se închid inele octaatomice :


[487, 488]

Scanned with OKEN Scanner

Pentafluorura de stibiu cristalină conține tetrameri cu inele octaatomice : $[F_4SbF]_4$ cu unghiurile Sb—F—Sb alternativ egale cu 170° și respectiv 141° [885].

O curiozitate o prezintă existența unui compus de tip cușcă a stibiului cu cobalt-tricarbonil în formă tetrameră :



[740]

simetria moleculară fiind nu aceea T_d, ca la majoritatea compușilor de acest tip, ci $D_{2d} - \bar{4}2m$, dodecardrică (v. și p. 539).

Deși se cunoaște structura unui număr mic de compuși, se poate constata că octacoordinanța pentru atomii de stibiu este o caracteristică, evidentă, mai ales în unele aliaje ale sale.

4.15.5. BISMUTUL

Valențe : 3 (5)

83 Bi

Coordinanțe : 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9

În stare metalică atomii de bismut sînt hexacoordinați, cu cîte 3 vecini mai apropiați în straturi. După topire se pare că predomină coordinanța 8 [964]. Aliajul de taliu, în raport atomic 1 : 1, are o rețea de tip *CsCl* : TlBi [3183].

Un aliaj cu rețea de tip *anti-*CaF_2 este MgLiBi [1732], iar unul de tip Fe_3Al este Li_3Bi [2287].

În alte aliaje, cum sînt Bi_3Ni, Bi_2Pd și BiPd [3311], atomii de bismut realizează numai coordinanța 7 de *prismă trigonală+1*.

Coordinare cubică de tip CaF_2 revine bismutului în compuși, ca de pildă : Bi_2OF_4 [3283] (v. p. 292), $BiUO_4$ [2562] și Bi_2NbO_5F [380.

Prisma trigonală+2 este poliedrul de coordinare pe care îl au atomii de bismut în trifluorura BiF_3 [3280, 3302] cu rețea de tip $PuBr_3$.

Interesantă este coordinarea bismutului în rețeaua fosfurii de toriu Th_3P_4. În acest tip de rețea, ocupă pozițiile octaedrice în aliajul cu uraniul : U_3Bi_4 [3255] dar, aliat cu lantanidele, ocupă golurile *dodecaedrice* ale rețelei, care devine astfel de tip *anti-*Th_3P_4 ; Ln_4Bi_3 : Ln = La, Ce, Pr, Nd, Gd, Tb [1042, 1360].

Aceleaşi motive structurale ca şi în Th_3P_4 există în ortosilicatul de bismut, $Bi_4(SiO_4)_3$ [1580], şi în *granaţi*, ceea ce arată înrudirea de simetrie dintre aceste tipuri de reţele. În reţele de tip granat de cele mai multe ori bismutul poate ocupa poziţii dodecaedrice numai în cantităţi nestoechiometrice mici, ca de pildă :

$Bi_{0,08}Ca_{2,92}Fe_{3,4}V_{1,46}O_{12,0}$ [831, 838]

sau, în general,

$Bi_{3-2x}Ca_{2x}Fe_{5-x}V_xO_{12}$ x = 1,03 ; 1,10 ; 1,30 şi 1,37 [268, 1065]

$BiCa_2Fe_4VO_{12}$ [839]

În alţi vanadaţi bismutul dă granaţi cu metale bivalente ca Mn, Co, Ni şi Zn [2507];

$Y_{3-x}Bi_xFe_5O_{12}$ [1676]

$Y_{2,9-x}Bi_xCa_xFe_{5-x}Si_xO_{12}$; $0,6 \leqslant x \leqslant 1,3$ [2633]

S-a reuşit obţinerea unui granat în care poziţiile dodecaedrice sînt integral ocupate de bismut : $Bi_3Te_2Li_3O_{12}$ [2019].

Structura *scheelitei* o au multe combinaţii de bismut, cum sînt : $BiVO_4$ [2925], $BiNbO_4$ [1575] şi $Bi_2(MoO_4)_3$ [1967].

Molibdatul de bismut are o reţea de scheelită cu golurile dodecaedrice ocupate în proporţie de 2/3. Astfel de goluri sînt ocupate de cationi alcalini cu Li, Na, K în amestecul izomorf din sărurile complexe : $(Li,Na,K)Bi(MoO_4)_2$ [2785].

Coordinarea *antiprismatică+1* revine bismutului în compuşi de tip PbFCl, cum sînt BiOX : X = Cl [197, 2782, 2784, 2978], Br, I [197].

În alţi compuşi bismutul este elementul care asigură coordinarea de aceeaşi simetrie unor metale ca toriul sau uraniul : ThBiTe, UBiTe [1402].

Un alt tip de reţea în care bismutul poate atinge coordinanţa 8 este cel de tip *piroclor* în combinaţii ca de pildă :

$BiTa_2O_6F$ [3162] şi $(Y_{1-x}Bi_x)_2Sn_2O_7$ [432].

Piroclori ai bismutului de compoziţie mai complexă, s-au sintetizat următorii :

$MM'BiEO_7$: M = Ca, Sr, Ba, Cd, Pb, M' = Ti, Zr, Hf, Sn, E = Nb, Ta [264].

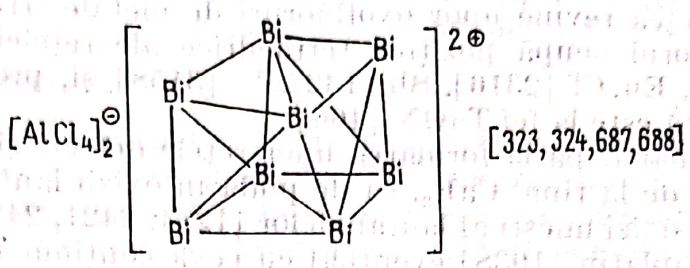
O mulţime de alţi compuşi de acelaşi tip conţin un atom de oxigen mai puţin [2166, 2167] şi deci bismutul este numai hexacoordinat în aceştia.

Se cunosc complecşi de bismut cu liganzi organici, cu metalul octacoordinat. Hexacloro-stibiatul(V) de dicloro-hexaacetonitrilbismut(III) este un exemplu : $Cl_2Bi(N{\equiv}C{-}CH_3)_6[SbCl_6]$ [3326].

Tetrakis-chelaţi s-au preparat cu tropolonă de formulă BiT_4Na [2111] şi cu 5-cloro-8-mercapto-chinolină [611], iar în soluţie s-a evidenţiat chelatul cu 4-metil-8-mercapto-chinolină [612], analogi cu compuşii de stibiu (v. p. 628).

Curioasă este reacţia bismutului în topitură de săruri ale clorurilor de aluminiu şi sodiu în care se pot forma unităţi cationice de bismut de

tip cușcă, similare boranilor, cu 5, 8 și 9 atomi. Cușca octaatomică este considerată antiprismatică [688] și este cation bivalent (stibiul cunoaște un cation similar, p. 628) :



[323, 324, 687, 688]

Nu este exclusă însă simetria dodecaedrică, ca și la borani.

Cationul de tip cușcă formează bismutul și cu parteneri de legătură, cum este oxigenul. Cușca octaatomică Bi_4O_4 sub formă, de cation [929] a fost pusă în evidență în soluție. Mai mult studiat este cationul hexavalent al dodecahidroxo-hexabismutului similar ca structură cu $Ta_6Cl_{12}^{2\oplus}$ sau cu Pt_6Cl_{12} : $[Bi_6(OH)_{12}]^{6\oplus}$ [1922, 1923, 1924, 1925].

Un alt cation complex al bismutului este $[Bi_4(OH)_4O_3]^{2\oplus}$ [2411].

Octacoordinanța bismutului nu constituie o raritate, ba mai mult, se cunosc compuși cu bismut și mai înalt coordinat. Fiind un element reprezentativ, prezintă și însușirea de a complexa sub formă de cușcă.

4.16. GRUPA VI A

4.16.1. OXIGENUL

Valențe : (1), 2, (4)

8 O

Coordinanțe : 1, 2, 3, 4, (5), 6, (7), 8, (12)

Atomii elementului gazos sînt monocoordinați în moleculele O_2. Se cunosc compuși coordinativi cu oxigenul molecular [1961] și s-au întocmit unele monografii cu complecși avînd oxigenul alături de alți atomi ca ligand [2153, 3234]. Compușii în care oxigenul este octacoordinat *cubic* sînt oxizii alcalini într-o rețea de tip *antifluorină* :

M_2O : M = Li, Na, K, Rb [3160].

În cele mai multe rețele de tip *fluorină*, oxigenul ocupă pozițiile tetraedrice, ca în unele forme ale bioxizilor de zirconiu [2818, 2982], hafniu [3279], ceriu [3221], toriu [3159, 3221] protactiniu [3159], uraniu [216, 3159], neptuniu [2744, 3159], plutoniu [3159], americiu [3159], plumb [2948], ca și unii oxizi de compoziții mai complexe [791, 931, 932, 1040, 1041, 2073], respectiv soluții solide [2910, 3324].

Bioxizii binari care se pot considera uranați(V) de lantanide au de asemenea rețea de CaF_2 :

$LnUO_4$: Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Yb, Sc, Y, Bi [2562]

$Ce^{IV}U^{IV}O_4$ sau $Ce^{III}U^{V}O_4$ [2566]

Se cunosc și alți uranați de tip CaF_2, cum sînt $Li_2U_2O_6$ și MU_2O_6: M = Mg, Mn, Cd [1558, 2563], ca și protactinații de lantanide $Ln_2Pa_2O_8$ [1450].

Aceeași rețea revine unor oxofluoruri de metale trivalente, în care oxigenul și fluorul ocupă pozițiile tetraedrice ale rețelei de tip CaF_2: MOF, M = Sm, Eu, Cf [2316], Sb [132], Y [3158] și, probabil, la temperatură ridicată este la fel TaON [406].

Oxigenul participă la formarea unor rețele defecte și nestoechiometrice, ce derivă de la tipul CaF_2, ca de pildă în oxizii lantanidelor [2354, 2557, 3231] sau oxizi micști al lantanidelor [1284, 2421, 2426, 3029, 3221], tetroxidul de triplatin [1038] eventual cu ceva conținut de sodiu [3122, 3123]. Alți oxizi de același tip sînt cei de calciu și vanadiu [295], calciu și titan cu zirconiu [2420, 2423], magneziu și uraniu [2373] și unii oxizi de actinide [2557].

Se cunosc și rețele de CaF_2 cu surplus de anioni: $UO_2F_{0,25}$ [1555].

Contribuția oxigenului la alte tipuri de rețele în care asigură coordinanța 8 unor atomi este deosebit de însemnată. Astfel, o coordinare de *prismă trigonală+2* (ca și în $PuBr_3$) există în rețelele oxizilor izomorfi: $CaFe_2O_4$ [2105, 2403, 2460] și $Eu^{II}Eu^{III}O_4$ [2460], în care Ca și Eu^{II} sînt atomii octacoordinați.

Probabil că aceeași rețea revine și altor oxizi micști de compoziție analoagă MM'_2O_4: M = Ca, M' = Yb, Lu [2105], Cr, Rh [2403], Mn [2471]; M = Sr, M' = Yb [2105]; M = Mn^{II} și M' = Mn^{III} [2471].

Bipiramida hexagonală este aranjamentul atomilor de oxigen în oxizi ai uraniului ca: α-UO_3 [3274, 3276] și U_3O_8 [2776].

Aceeași simetrie de coordinare o au și metalele în unele oxofluoruri, ca de pildă: UO_2F_2 [136] și Nb_3O_7F [3225], ca și uraniul în uranați, cum sînt următorii:

$Na_2O \cdot 13UO_3$	[546]
MUO_4; M = Ca, Sr	[3276]
UMo_2O_8	[2232]
$[UMoO_6(H_2O)_2]2H_2O$	[1861]

Bipiramida hexagonală este poliedrul de coordinare pentru Pd, Pt și Cu în oxizii micști: $PdCrO_2$, $PtCoO_2$ și $CuFeO_2$ [2736].

Coordinarea *antiprismatică+1*, în rețea de tip PbFCl, se realizează pentru multe metale în oxohalogenuri de lantanide [197, 1950, 2959, 3279] și actinide [651, 681, 682, 1015, 1028, 1029, 2317, 3279], în oxoclorura de bismut [2782, 2784, 2785] și în oxosulfura de uraniu UOS [3159].

Simetria *dodecaedrică* o asigură oxigenul în rețele înrudite ale scheelitei, zirconului și huttonitei (v. p. 205—211). Fiecare atom de oxigen din rețea este participant la un tetraedru și la 2 dodecaedri la unul prin punctul *A* și la altul prin punctul *B* (dodecaedrii avînd muchiile *m* comune). Formula generală a compușilor de acest fel este ABO_4, astfel încît suma gradelor de oxidare ale lui A și B să fie 8, ca în $NaIO_4$, $CaSO_4$, YPO_4 sau $ZrSiO_4$ (v. p. 206). Astfel de rețele revin și pertechnetaților și perrenaților de sodiu și de argint [2702], cromaților de calciu [2692] și de stronțiu [2695], unor fosfați, arseniați, vanadați, niobați și cromați(V) de lantanide [1636, 2689, 2690, 2691, 2692, 2693, 3161], sili-

Scanned with OKEN Scanner

cați și germanați de actinide(IV) [1552]. Aceeași structură o au și unii molibdați și wolframați dubli de lantanide și metale alcaline [2785] ori analogi cu metale tetravalente [329] sau fosfați, respectiv arseniați, dubli de toriu și metal bivalent [2696]. Sarea dublă poate fi și cu anioni diferiți :

$Ca_2AsO_4[B(OH)_4]$ [2404]

Un alt tip de rețea foarte frecvent întîlnit este cel al granaților. Precum s-a văzut (p. 216 și u.) în acest tip de rețea atomii de oxigen tetracoordinați fac parte simultan din cîte un tetraedru, un octaedru și cîte doi dodecaedri. Suma gradelor de oxidare ale celorlalte elemente trebuie să fie 24 : $A_3B_2C_3O_{12}$, ce se poate realiza cu A bivalent, B trivalent și C tetravalent ca în silicați și germaniați [2014, 2015, 2017]. Aceeași sumă rezultă dacă toți constituenții sînt trivalenți, ca în unii aluminați, galați, respectiv ferați(III) de lantanide [477, 913, 1904, 1906, 1907, 2016]. Alți granați în care se totalizează o sumă a gradelor de oxidare egală cu 24 sînt de pildă :

$Ca_3M^{IV}M^{V}Ga_3O_{12}$	: M^{IV} = Ti, Sn, Zr, Hf ; M^{V} = Nb, Ta	[2022]
$Ca_3M^{IV}_2V_{0,5}M^{III}O_{12}$	: M^{IV} = Sn, Zr, Hf ; M^{III} = Ga, Fe	[2032]
$Ca_{2,5}M^{IV}_{2,5}Ga_3O_{12}$	: M^{IV} = Zr, Hf	[2032]
$NaCa_2M^{II}_2As_3O_{12}$	: M^{II} = Mg, Co, Ni	[2698]
$M^{II}Ca_2LiM^{II}As_3O_{12}$	: M^{II} = Mg, Co, Ni	[2698]
$Na_3Cr_2M^{V}_3O_{12}$	: M^{V} = As, V	[2698]

La aceeași sumă de 24 a gradelor de oxidare se formează rețele de tip granat cu goluri cationice ca în compușii :

$Bi_4(SiO_4)_3$	[1580]
$K_2Mg_2(SO_4)_3$	[1580]
$Fe_2(MoO_4)_3$	[2360]

Interesant este faptul că la presiuni mari (65 kilobari) germanatul de cadmiu $CdGeO_3$ [2407] are o structură de granat și trebuie formulat astfel : $Cd_3[CdGe](GeO_4)_3$.

Rețelele de tip piroclor, cu formula generală $A_2B_2O_7$, conțin un atom de oxigen care — tetracoordinat — asigură atomilor A, coordinanța 8. Astfel sînt stibiații, niobații și tantalații unor metale bivalente (Ca, Pb, Fe, Mn, Cd, Hg) [521, 1503, 2809, 2915, 2921], stanații, titanații, zirconații (hafniații) și ceraților(IV) de lantanide [431, 432, 435, 1617, 2250, 2427, 2551, 3219]. Platinații(IV) de lantanide au și ei aceeași structură dacă se obțin la presiuni înalte [1351, 1353, 2808] ca și paladații(IV) analogi [2808]. Rețeaua piroclorului rămîne neschimbată dacă există un atom de oxigen în minus în formulă : $A_2B_2O_6$, dar în acești compuși nu se ajunge la coordinanța 8 (de pildă [43, 2166, 2167, 2222, 2461]). În locul celui de al șaptelea atom de oxigen în piroclor poate să apară un atom de F ca de pildă : $BiTa_2O_6F$ [3162] și $M^IMU_2O_6F$: M^IM = NaSr, KSr, RbSr, TlSr, NaBa, KBa, RbBa, TlBa, KPb, RbPb, TlPb [1556] sau să se ocupe

nestoechiometric cu oxigen ca de pildă în Sb_2O_4, mai exact $Sb_2O_{4,25}$ sau Sb_6O_{13} care se scrie $Sb^{III}Sb^{V}_2O_6O_{0,5}$ [2887].

Se formează și soluții solide cu această structură [1849].

Oxigenul ca ligand în rețea ia parte la multe structuri în care contribuie la octacoordinanța unor elemente, în substanțe cu compoziții mai complicate.

Anionii unor acizi oxigenați ca și anionii unor substanțe organice oxigenate se vor trata separat în continuare. De asemenea se vor trece în revistă oxocationii elementelor care le dau naștere (compuși uranilici de pildă). În cele ce urmează se dau doar cîteva exemple de tipuri de compuși cu oxigenul în care se găsesc cationi octacoordinați. Multe discuții se poartă încă și acum asupra constituției unor săruri hidratate care se pot prezenta fie ca oxosăruri fie ca hidroxo-compuși. Astfel sînt unii hidroxo-poliborați hidratați de calciu și magneziu [1693, 2569], oxo-hidroxo-clorura de itriu [1615], ca și anioni complecși ca de pildă unii telurați [1776], molibdați [1454, 1797, 1798], manganați [1754, 2470, 3124], uranați [54, 1218, 2549, 2718, 2834]. Unii autori consideră că pe baza spectrelor IR există justificare pentru formularea ionilor de „zirconil" și „hafnil" ca $[Zr{=}O]^{2\oplus}$ și $[Hf{=}O]^{2\oplus}$ [1782, 2837], deși precum se știe (v. p. 482 și u.) datele de raze X pledează pentru dihidroxo-cationii tetrameri, structură care este acceptată în general [1082, 1860, 2116, 2117]. Aceeași situație există și în cazul structurii $[Mo(OH)_4(CN)_4]^{4\ominus}$ care se formulează și ca $[MoO_2(CN)_4]^{4\ominus} \cdot 2H_2O$ (v. p. 514).

Oxigenul ca ligand alături de halogen este caracteristic pentru compușii cu formula generală MOX, în care M este un lantanid, actinid, stibiu sau bismut (v. la metalele respective). Prin curiozitatea lor structurală se remarcă unii oxocomplecși ca

K_3HNbOF_7 sau $K_3[HF_2]NbOF_5$	[1337]
$3KFXeOF_4$ sau $K_3[XeOF_7]$	[2722]
$PaOCl_2$ sau $Pa_3O_3Cl_6$ (v. p. 430)	[807]
Bi_2OF_4 sau $Bi_4(O,F)_{10}$ (v. p. 292)	[3283]

Complecși peroxidici. Se cunosc unele săruri alcaline, ca de pildă oxalați care reține un mol de apă oxigenată asigurînd cationilor coordinanța 8 : $M_2C_2O_4H_2O_2$: M = K, Rb [2291].

Peroxizii de calciu, stronțiu și bariu octahidratați conțin atomii metalici coordinați numai cu 8 moli de apă, anionul peroxidic fiind legat prin legături de hidrogen : $MO_2 \cdot 8H_2O$ sau $M(OH_2)_8O_2$: M = Ca, Sr, Ba [2737, 3031, 3254]. Peroxidul de sodiu este probabil cu aceeași structură : $Na_2O_28H_2O$ [976].

Cationii cu grade de oxidare mai înalte coordinează anionul peroxidic formînd cîte 4 inele chelatice de cîte 3 atomi :

$[M(O_2)_4]^{3\ominus}$ în care M = V, Nb, Ta [361, 948, 1185, 1207, 1208, 1520, 2719, 2720, 3232],

$[Cr(O_2)_4]^{3\ominus}$ [1051, 1184, 1186, 1383, 1605, 2432, 2434, 2486, 2502, 2503, 2895, 2897, 2913, 2914, 2944, 3005, 3038].

Se cunosc numeroși complecși micști de Nb și Ta octacoordinați cu peroxid și alți liganzi [798, 801, 1938, 1939, 1940, 1941, 1942, 2742, 3001, 3100] ca și de ceriu [2382], tetraperoxizii fiind mai cunoscuți.

Scanned with OKEN Scanner

Simetria tetraperoxo-complecşilor este cea *dodecaedrică*, simetrie comună probabil şi următorilor anioni :

$[Mo(O_2)_4]^{2\ominus}$ [1185, 1631, 2898, 2899], $[W(O_2)_4]^{2\ominus}$ [356, 357, 465, 1185] şi $[U(O_2)_4]^{4\ominus}$ [3291].

Curioasa izomerie a tetraperoxo-uranatului(IV) verde cu triperoxo-uranilul (galben pînă la roşu) :

$[UO_2(O_2)_3]^{4\ominus}$ [26, 39, 40, 921, 1930, 1977, 1978, 2459, 2517, 3291]

a fost discutată (v. p. 450).

Se cunosc şi alţi complecşi în care anionul peroxidic este coordinat alături de alţi liganzi [800, 1634, 1957].

Oxigenul ca partener în structuri de tip cuşcă sau în inele. Anionul bivalent tetracarbonilat, $C_4O_4^{2\ominus}$ [711], are probabil o structură de tip cuşcă. Construcţia de tip cuban deformat revine unor alcoxizi alcalini [1245] sau de taliu(I) [705, 1925, 3174], ca şi unor compuşi organo-metalici de beriliu [2084], zinc [648, 1946] şi cadmiu [647]. Compuşii cationici care derivă de la bismut [929, 2411] sau toriu [2620] nu sînt univoc caracterizaţi ca oxo-complecşi, ci pot fi hidroxo- sau oxo-hidroxo-complecşi. Săruri bazice cu cationi de tip cuşcă cu structura cationului $[Mo_6Cl_8]^{4\oplus}$ (v. p. 510) formează sărurile bazice de ceriu(IV) [1082, 1827, 1828], uraniu(IV) [1826] ca şi oxohidroxizii de staniu(II) şi plumb(II) [1384]. Unii poliboraţi par a avea structuri de tip cuşcă [842].

Inele octaatomice cu oxigen formează numeroase elemente ca de pildă siliciul (v. p. (590—598)) fosforul (v. p. 623—624) [45], aluminiul, galiul [3132] iar dintre elementele tranziţionale titanul [2805], cuprul 1324, 1379], 2589], argintul [1379, 2589, 2590], aurul [2589, 3121] sau zincul [747] şi, probabil, iridiul [2184].

Printre aceşti compuşi se remarcă îndeosebi inelul octaatomic de simetrie $S_4(\bar{4})$ $(H_2SiO)_4$ [1110] şi cuşca de tip cuban $[(OC)_3OsO]_4$ [427].

Oxigenul ca elementul cel mai răspîndit este octacoordinat numai în cîteva reţele, dar majoritatea covîrşitoare a compuşilor cu atomi octacoordinaţi sînt aceia în care oxigenul funcţionează ca ligand fie în oxizi binari, fie în oxizi mai complecşi (ternari etc.), care se consideră ca oxo-anioni.

Un număr imens de substanţe organice cu oxigen se cunoaşte azi cu oxigenul ca atom ligand care se coordinează la cationii metalici.

4.16.2. SULFUL

Valenţe : 2, 4, 6

16 S

Coordinanţe : 2, 3, 4 (5), 6, (7), 8

Formele cristaline ale sulfului constau din unităţi moleculare S_8 în care atomii ocupă vîrfurile unei *antiprisme pătratice* iar legăturile se stabilesc după muchiile *l* ale acestuia (v. p. 146).

Acest inel octaatomic poate fi implicat şi în compuşi de diferite tipuri. Astfel, un atom de sulf al inelului poate fixa coordinativ un atom de oxigen S_8O [2886] formînd ace galbene, stabile la întuneric cîteva ore la temperatură ordinară şi cîteva săptămîni la —20°C.

Scanned with OKEN Scanner

Inelul S_8 se poate oxida cu formare de compuşi „salini" ca $S_8[AsF_6]_2$ [756, 1085, 1087], cationul $S_8^{2\oplus}$ fiind albastru [1085], inelul neplan avînd două legături diagonale în ciclu [1086]. S-a izolat o sare şi cu un alt anion : $S_8[Sb_2F_{11}]_2$ [1087].

Există indicaţii că se formează şi unităţi de acest fel cu 4 [1087], respectiv cu 16 atomi de sulf [1086, 1087].

O lucrare cu caracter monografic (cu 205 referinţe bibliografice) se ocupă de sulf şi compuşi ai săi în complecşii metalelor de tranziţie [1959].

Anionul $SH^{\ominus}$ formează o reţea de tip *CsCl* cu cesiul, în care sulful poate fi considerat coordinat cubic de cationi întrucît, foarte probabil, protonul este în mişcare de rotaţie : CsSH [3155].

Structură cubică cu interior centrat revine şi sulfurii de argint Ag_2S [1680], bineînţeles într-o reţea defectă.

Structura *anti-*CaF_2 revine sulfurilor alcaline (în afară de cesiu) : M_2S : M = Li, Na, K [1890, 3160], Rb [3160], Cu [1890].

Sulf octacoordinat se întîlneşte şi într-o reţea a sulfurii de trivanadiu : V_3S [2723].

Se cunosc numeroase structuri în care sulful asigură coordinanţa 8. Simetria de coordinare cubică o are potasiul în sulfura complexă : $K[Cu_3^ICu^{II}S_3]$ [2565] şi unele metale în sulfuri simple, ca de pildă MS : M = Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W, Tc, Re [1261].

Coordinare *antiprismatică+1* asigură sulful alături de un alt anion, în reţeaua de tip *PbFCl* în compuşii

LnSF :	Ln = La, Ce, Eu	[739, 1237]
	Ln = Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Y	[739]
LnXS :	Ln = lantanid ; X = P, As, Sb	[1403]
UOS		[3159]
ThXS :	X = P, As	[1402]
UXS :	X = P, As, Sb	[1402]
Zr_xAs_2S :	$x \leqslant 2$	[213]

Reţeaua de tip Th_3P_4 [1665] şi-o asumă foarte multe sulfuri, în special cele de lantanide şi alcalino-teroase ca de pildă :

Ln_3S_4 :	Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu [981]
MLn_2S_4 :	M = Ca, Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy [980, 981], Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y [2262] Tb [981] ; M = Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Ln = La—Sm, Gd, Dy, Er, Yb, Y [980]. (Excepţie face $MnLa_2S_4$ care are altă structură) ; M = Sr, Ln = La—Sm, Gd [981], Dy [2601] Tb—Lu, Y [2263] ; M = Ba, Ln = La, Ce, Pr [981], Nd [981, 2263], Sm [2263, 2601], Gd-Lu, Y [2263] ; M = Sm, Eu, Ln = La—Nd, Sm, Gd, Tb, Dy [2998] ; M = Yb, Ln = La—Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Y [2998] ; M = Pb, Ln = lantanid uşor [2264], Nd, Sm, Gd [2601]

Reţeaua de tip Th_3P_4 o au numeroase sisteme de sulfuri în soluţii solide [296, 765, 3088, 3099].

Chiar şi sulfurile simple, binare, ale unor lantanide au aceeaşi reţea — defectă — de Th_3P_4 [135, 217, 297, 874, 875, 981, 1373, 1580, 2406,

Scanned with OKEN Scanner

2811, 3075, 3277]. De aceeași natură este și trisulfura de diactiniu(III), diplutoniu(III), diamericiu(III) și de dicalifornіu(III):

An_2S_3 : An = Ac [3277] Pu(γ), Am(γ) [744], Cf [1015].

Se mai cunosc și alți compuși de aceeași construcție [1580], ca de pildă sulfurile duble de lantanid și argint : $AgLn_5S_8$, unde Ln = lantanid [189], sau de taliu(I) : $TlLa_4S_8$ [2369].

Tetrasulfura de triplutoniu are aceeași structură : Pu_3S_4 [1897].

Monotio-perrenatul(VII) de cesiu are rețeaua de tip *scheelită* : $CsReO_3S$ [1658].

Unele sulfuri complexe sînt de tip *piroclor* $Cd_2Nb_2O_6S$ [2245], $Cd_{2-x}Zn_xNb_2O_6S$; $0 \leqslant x \leqslant 1{,}6$ [2049] și $Cd_2Nb_2O_{7-x}S_x$; $0 \leqslant x \leqslant 1$ [2049], iar altele, de tip $CaFe_2O_4$, $PbLn_2S_4$; Ln — lantanid greu [2264].

O simetrie de coordinare ca în $PuBr_3$, *prismatic-trigonală +2*, revine unora dintre cationi în compușii : Th_7S_{12} [917, 3278, 3279] și Gd_2S_3 [2406].

Alte substanțe în care sulful asigură coordinanța 8 unor ioni sînt :

— pentru K : $KFeS_2$ [440]

— pentru Cs : $CsFeS_2$ [439]

— pentru Pb : $Pb_4Ag_4Sb_{12}S_{24}$ [1547]

— parțial pentru K : K_3VS_4 [272]

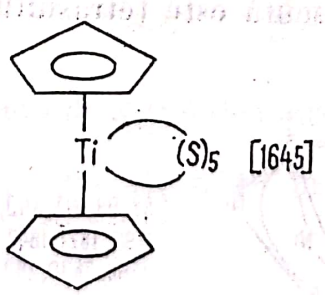
— parțial pentru Ba : Ba_2GeS_4 [2335]
Ba_2SnS_4 [2940]
$Ba_2Sn_2S_7$ [1514]
$Ba_7Fe_6S_{14}$ [2879]

— parțial pentru U : US_2 [2510]

— parțial pentru Pb : PbM_2S_4 ; M = Sb, Bi [1692]
$Pb_2M_2S_5$; M = Sb, Bi [1692]
$CuPbAsS_3$ [881]
$CuPbSbS_3$ [881]

— parțial pentru Pb și Tl : $PbTlAgAs_2S_5$ [1933, 2953]
$PbTlCuAs_2S_5$ [2953]

Titanul poate fi considerat octacoordinat în diciclopentadienil-pentasulf-titan(IV) :



[1645]

O mare varietate de sulfuri (și seleniuri) s-au sintetizat (circa 380) avînd formula generală :

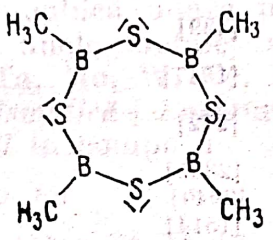
$A_6B_2C_2S_{14}$: A = lantanid (ca AX_8!) ; B = o mare varietate de metale și de valențe ; C = Be, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, P^V [983]

S-au evidențiat și în soluție unele specii ionice complexe cărora le-ar reveni coordinanța 8, generatorul de complex fiind molibdatul(IV) sau (V) :

$[MoS(CN)_7]^{5\ominus}$	[2730]
$[MoS(CN)_4(OH_2)_3]^{2\ominus}$	[2730]
$[MoS(OH)(CN)_4(OH_2)_2]^{3\ominus}$	[2730]
$[H_6MoS_8]^{4\ominus}$	[2859]
$[H_8MoS_8]^{2\ominus}$	[2859]

În stare topită fierul cu un conținut de 2—5% sulf, manifestă o coordinanță medie de 8 [965].

Sulful ca partener în structuri de tip cușcă sau inele octaatomice. Numeroase tipuri de compuși conțin sulful în cuști sau inele octaatomice. Astfel, sulfura de metil-bor pare să fie tetrameră (probabil ciclică) :

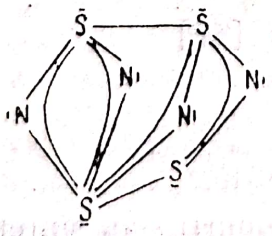


[1240]

Date asupra unor compuși de aluminiu, carbon și siliciu cu astfel de structuri sînt însă nesigure.

Se cunosc tetrameri de forma $[(CH_3)_2M^{III}-S-CH_3]_4$: M^{III} = = Al, Ga, In, Tl [2902] probabil cu structuri de tip cuban (mai exact tetraedru tetrapiramidat sau dodecaedru).

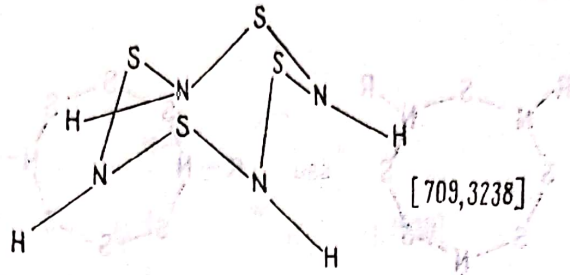
Un interes cu totul deosebit prezintă compusul $Li[AlS_4N_4]$ [1124], deoarece aluminiul este inclus în cușcă așa cum se închid molecule de apă în zeoliți sau cum sînt constituiți clatrații. Se pornește de la $(HNS)_4$ care se poate regenera din complexul metalic (v. p. 615). Cu azotul, sulful formează numeroase combinații octaatomice [1123, 1124], dintre care cea mai veche substanță cunoscută este tetrasulfura de tetraazot sau tetranitrura de tetrasulf :



[52, 99, 613, 640, 994, 995, 1104, 1177, 1182, 1821, 1847, 2008, 2055, 2567, 2568, 2630, 2839, 3041, 3237]

Acest sistem formează numeroși aducți [195, 464, 2267] și se poate oxida și reduce la ionii : $S_4N_4^{2\oplus}$ și $S_4N_4^{2\ominus}$ [1104].

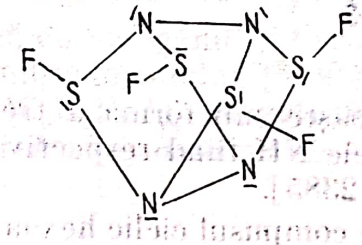
Se cunosc numeroși derivați ai tetranitrurii de tetrasulf (v. și p. 613—615) ca de pildă tetratio-tetraimida,



[709,3238]

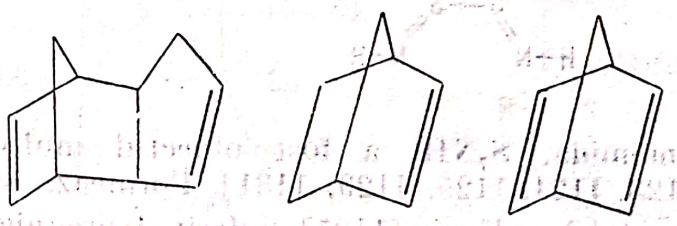
săruri de sodiu [1129], de cupru(I) [1127], de argint [1127], derivați organici [100, 1752, 1999, 2901, 2902] și aducți [195, 464, 2267, 3238] ai acestui compus.

Analogul tetrafluorurat al $(HNS)_4$ are o altă structură deoarece fluorul este legat de atomii de sulf care ocupă acum pozițiile ecuatoriale. Formularea se poate face fie prin legături tricentrice (v. p. 614), fie prin legături localizate :



[709,1106]

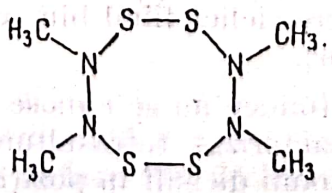
Unitatea N_4S_4 poate lua parte la reacții de adiție — prin sinteze dien — cu unele hidrocarburi nesaturate ca dimerul ciclopentadienei, norbornenă sau norbornadienă



[247]

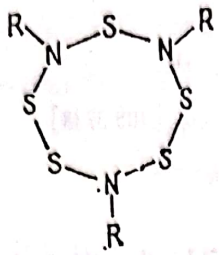
pentru a da aducți cu doi moli de astfel de hidrocarburi cu un mol de N_4S_4 (v. și p. 614).

Un alt aranjament al celor 4N și 4S în ciclu duce la derivați ai hidrazinei, ca de pildă

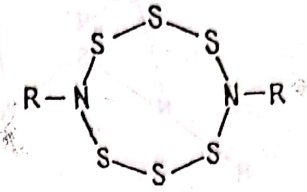


[1780]

Se cunosc inele octaatomice şi cu un alt conţinut în cele două feluri de atomi decît 4S + 4N, şi anume: 3N + 5S, 2N + 6S şi N + 7S, ca în moleculele ciclice următoare:

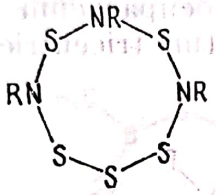


sau



R = CH_3 [2901]

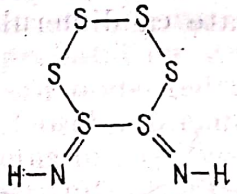
Recent s-au sintetizat şi compuşii



R = H, CH_2OH [1045]

Hexasulf-diimida se cunoaşte sub forma a trei izomeri de poziţie (separaţi cromatografic), grupele NH fiind respectiv în poziţiile 1,3, 1,4 şi 1,5 (v. p. 616—617) [1164, 2385].

Un izomer cu aceştia este compusul ciclic hexaatomic



[1164]

Heptasulf-monoimida, S_7NH, a fost obiectul multor cercetări [101, 1044, 1121, 1123, 1124, 1125, 1129, 1131]. Formează săruri [1127, 1128, 1129, 2000] acidul N-sulfonic [1125] şi derivaţi organici [101, 1044, 1122, 3215]. I se cunoaşte o sulfură $(S_7N)_2S$, o disulfură $(S_7N)_2S_2$ [1131], o trisulfură [1045] şi o pentasulfură [1045].

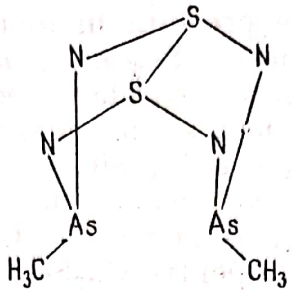
Se cunoaşte şi un derivat hidrazinic, $S_7NN(COC_2H_5)_2$ [1781], unul cu telur, S_7TeCl_2 [3148], şi un compus biciclic, S_5NSNS_5 [1294]. (v.p. 618).

Imida bioxidului de sulf, (SO(NH), şi a trioxidului de sulf, $SO_2(NH)$, sînt polimere, speciile tetramere ciclice fiind bine caracterizate: $[OSNH]_4$ [1130, 2627] şi $[O_2SNH]_4$ [86].

Specii moleculare octaatomice nu se cunosc pînă în prezent cu sulf şi fosfor. În schimb s-a caracterizat tetrasulfura de tetraarsen, As_4S_4 [709, 1821, 2497], care are atomii de sulf în poziţii ecuatoriale (v. p.626).

Fenilarsino-sulfona tetrameră și perfluoro-analogul acesteia s-au putut caracteriza $[RAsS]_4$: R = C_6H_5 [81, 82, 332] C_6F_5 [1175].

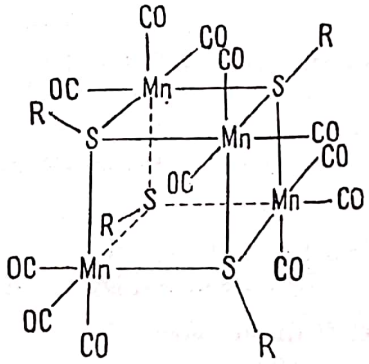
S-a sintetizat și un compus ciclic cu sulf, azot și arsen în ciclu (sau cușcă?) :



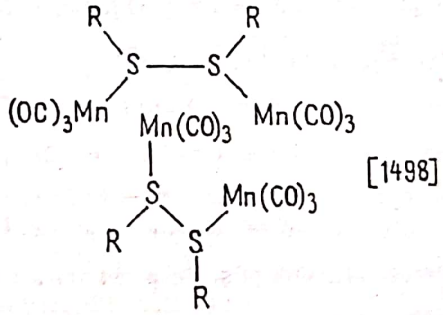
[2630]

Un compus cu totul deosebit este obținut din As_4S_4 cu NH_3 lichid, a cărui sare de bariu este cu metal octacoordinat iar cușca anionului este octaatomică : $[Ba(NH_3)_8][As_4S_3N \cdot NH_3]_2$[2835]. Sulful și selenul în stare elementară topite împreună dau specii octaatomice mixte S_nSe_{8-n} : $0 \leqslant n \leqslant 8$ [680], dovada făcîndu-se prin spectrometrie de masă.

Sulful formează cu manganul și fierul cuști octaatomice în tetrameri ai alchil-tiotricarbonil-manganului $[Mn(CO)_3SR]_4$ și ai sulfurii de ciclopentadienil-fierului $[C_5H_5FeS]_4$. Structurile propuse sînt cele derivate de la *cuban* sau *dodecaedru* (v. deformările cubului, p. 137 și u.) :

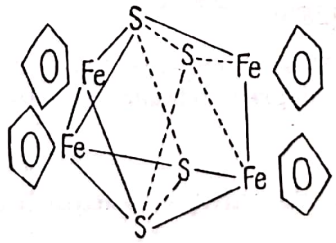


Tip cuban



[1498]

Tip dodecaedru



[740, 2682, 3131]

Ca și oxigenul, sulful este octacoordinat în foarte puține structuri. Frecvent asigură coordinanță 8 unor atomi metalici și formează curent structuri octaatomice inelare sau de tip cușcă.

4.16.3. SELENUL

Valențe: 2, 4, 6

34 Se

Coordinanțe: 2, 3, 4 (5), 6, (7), 8

Ca și sulful, selenul se prezintă în modificații alotropice. Selenul roșu este constituit din molecule Se_8, *antiprismatice* ca și S_8, legăturile stabilindu-se după muchiile laterale *l* ale poliedrului (v. p.146).

Precum s-a mai spus (p.641) se cunosc și molecule octaatomice mixte de sulf și selen: S_nSe_{8-n} $0 \leqslant n \leqslant 8$ [680].

Selen octacoordinat, *cubic*, există în rețeaua de tip *antifluorină* pentru seleniurile alcaline ușoare M_2Se: M=Li, Na, K[1890, 2498, 3160].

Rețele cubice mai există pentru Cu_2Se [1890 2498], Ag_2Se [1680] și MSe: M = Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W, Tc, Re [1261].

În compusul Nb_2Se [675] s-a găsit o coordinare cubică distorsionată pentru Nb.

În rețeaua de tip PbFCl, selenul și un alt element din grupa V A asigură coordinare *antiprismatică+1* pentru unele metale: LnXSe: Ln = = lantanid și Y; X = P, As, Sb [1403] MXSe: M = Th, U; X = P, As, Sb [1402].

Compusul ternar nestoechiometric Zr_xAs_2Se [213], în care x este ceva mai mic decît 2, are o rețea (defectă) tot de tip PbFCl.

Aranjament de *prismă trigonală+2* revine tantalului din seleniura de tantal TaSe [322] și unei jumătăți din atomii de toriu ai dodecaseleniurii de heptatoriu Th_7Se_{12} [917, 3279].

Se cunosc multe seleniuri ale unor lantanide ce au rețea de tip Th_3P_4 cu sau fără goluri cationice:

Ln_3Se_4: Ln = La [981], Ce, Pr, Nd, Sm [981, 1487, 1580]

Pr_3Se_4, $Pr_{3-x}Se_4$, Pr_2Se_3 [1478]

Ln_2Se_3: Ln = lantanid [296, 875, 1373], La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd [267, 981]

Ln_2Se_{3-4}: Ln = Gd, Tb, Dy [981]

MLn_2Se_4: M = Sr, Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd[981], Tb, Dy, Er, Yb, Lu[2263]; M = Ba, Ln = La, Ce, Pr, Nd [981], Sm, Gd, Dy, Er, Yb, Lu, Y[2263].

Numeroși alți compuși de acest fel au același tip de rețea:

$CaLn_2Se_4$: Ln = Ln ușor (pentru Ln după Sm și pentru Y, rețeaua este de tip NaCl!) [2248],

$EuLn_2Se_4$: Ln = La-Nd, Sm, Dy-Lu [2840]

MLn_2Se_4: M = Yb, Ln = lantanid [2841], M = U, Ln = lantanid [765], M = Pb, Ln= lantanid ușor (pentru lantanid greu, rețeaua e de tip $CaFe_2O_4$!)[2264]

$TlLn_5Se_8$ [2369]

S-au studiat și numeroase sisteme de soluții solide cu această structură [296, 765, 2841].

Forma γ a triseleniurii de diplutoniu, Pu_2Se_3 [1898], are aceeași rețea.

Alte substanțe în care selenul asigură coordinanța 8 unor atomi metalici sînt $ZrSe_3$ [1678] și $MFeSe_2$: M = K, Rb [440].

Scanned with OKEN Scanner

În seleniurile duble metalul alcalin este cel octacoordinat.

Un număr de circa 380 de compuși se cunosc avînd formula generală :

$A_6B_2C_2X_{14}$: X = S sau Se ; A = lantanid trivalent cu coordinare AX_8 ; B = mare varietate de metale și valențe cu coordinare octaedrică BX_6 (uneori cu vacanțe) ; C = Be, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn sau Pv [983]

Coordinanța 8 i se poate atribui titanului în ciclopenta-seleno-biciclopentadienil-titan(IV) : $Se_5Ti(\pi\text{-}C_5H_5)_2$ [1645].

Similar sulfului și selenul formează cu azotul un tetramer al nitrurii de selen Se_4N_4 [1474, 2908], probabil cu aceeași structură de tip cușcă (v. p.613).

Ca și sulful, selenul elementar octaatomic se poate oxida la cation bivalent $Se_8^{2\oplus}$ [1086] caracterizîndu-se substanțe ca $Se_8(AlCl_4)_2$ [1964], $Se_8(AsF_6)_2$ și $Se_8(Sb_2F_{11})_2$ [1088].

Chimia selenului fiind foarte asemănătoare cu a sulfului, este probabil că multe substanțe cu selen se vor dovedi a fi de aceeași constituție ca și acelea cu sulf. Lipsa datelor experimentale privitoare la structură face ca substanțele cu selen să rămînă mult sub numărul analogilor sulfului în privința octacoordinanței.

4.16.4. TELURUL

Valențe : 2, 4, 6

52 Te

Coordinanțe : 2, (3), 4, 5, 6, (7), 8

Deși în stare elementară telurul este hexagonal cu cîte 2 vecini mai apropiați, se cunosc compuși ai acestuia în care atomii săi sînt octacoordinați. Astfel au o structură de *CsCl* următoarele telururi : MTe : M = Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W, Tc, Re [1261], Th [916].

Telururile primelor trei metale alcaline au o structură de *antifluorină* : M_2Te : M = Li, Na, K [1890, 3160], Na [2498].

Extrem de interesant este faptul că s-a putut demonstra existența cationului octaargento(I)-teluric(II) : $[TeAg_8]^{6\oplus}$ [1765], în care donorul este ionul central de telurură, iar acceptorii sînt cationii de $Ag^{\oplus}$.

Hexafluorura de telur în HF lichid formează anionul octafluorotelurat(VI) : $[TeF_8]^{2\ominus}$ [641, 642, 705] care se poate izola ca sare de dicesiu Cs_2TeF_8 [2106].

Cu trimetil-amina s-a izolat un aduct al hexafluorurii de telur $TeF_6[N(CH_3)_3]_2$ [2110] în care telurul este probabil octacoordinat.

Telurul octacoordinat se întîlnește în aceste cîteva substanțe. Mai numeroase sînt acelea în care telurul asigură coordinanța 8 altor atomi. Niobiul și tantalul sînt octacoordinați *antiprismatic* în tetratelururi : $NbTe_4$ [2724] și $TaTe_4$ [321, 2724].

Coordinare *antiprismatică+1* revine unor ditelururi de lantanide : $LaTe_2$ [3110] și $NdTe_2$ [2171, 3110].

În telururile de compoziție similară ale molibdenului, $MoTe_2$ (forma de temperatură înaltă), și wolframului, WTe_2, atomii metalici sînt coordinați cu cîte 6 Te și 2 atomi metalici [447].

Rețeaua de tip *PbFCl* o adoptă numeroase combinații cu fosfor, arsen, stibiu și bismut alături de telur ale lantanidelor și ale unor actinide, ca de pildă : MXTe : M = lantanid și Y ; X = P, As, Sb [1403]; M = Th, X = Sb, Bi ; M = U, X = As, Sb, Bi [1402].

Numeroase telururi de lantanide au structură de Th_3P_4 [1373, 1580] ca de pildă Ln_3Te_4 : Ln = La [58, 59], La, Ce, Pr, Nd, Sm [981, 982, 2249] și Ln_2Te_3 : Ln = La [58, 59], La, Ce, Pr [981, 982, 2228, 2249], Nd [2228].

Determinări de structură asupra tritelururii de dilantan La_2Te_3 [726] arată că lantanul este coordinat *dodecaedric*. Rețeaua de Th_3P_4 are unele goluri dodecaedrice neocupate la această stoechiometrie (v. p.204). De fapt se cunosc toate compozițiile intermediare între Ln_3Te_4 și Ln_2Te_3 de la La pînă la Dy [982]. Uneori se formulează compozițiile intermediare, nestoechiometric, astfel ca de pildă $La_{3-x}Te_4$ [59, 982]. Dacă $x = 0$ structura este cea de Th_3P_4 iar dacă $x > 0$ atunci există vacanțe în rețea la pozițiile dodecaedrice ale lantanului. Compoziții intermediare s-au găsit și pentru alte lantanide ca de pildă Nd_2Te_{3-4} și $Sm_2Te_{2.76}$ [981].

Se cunosc rețele de acest tip și pentru compuși de compoziție mai complexă :

$CaLn_2Te_4$:	Ln = lantanid ușor (de la Sm începînd și Y au rețea de tip NaCl!)	[2248]
$TlLa_5Te_8$		[2369]
$PbLn_2Te_4$:	Ln = lantanid ușor [58, 2264]; (cu un lantanid greu rețeaua este de tip $CaFe_2O_4$)	[2264]
ULn_2Te_4 :	Ln = lantanid ușor	[765]

S-au preparat și soluții solide ale acestor compuși, rețeaua acestora fiind tot de tip Th_3P_4 [765, 2369].

Uraniul formează și el singur o telurură de tip Th_3P_4, U_3Te_4 [3236, 3255].

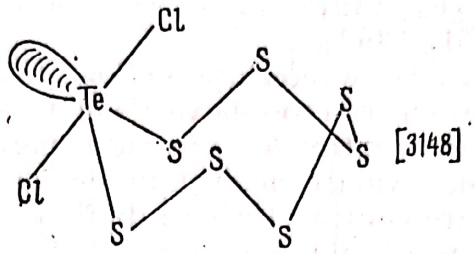
Complecși dodecaedrici izolați, „moleculari", formează telurul cu ditiocarboxilații, ca anioni. S-au preparat și caracterizat tetrakis-(dietilditiocarbamatul) de telur(IV), $Te[SSCN(C_2H_5)_2]_4$ [910], și tetrakis-(tetrametilen-ditiocarbamatul) de telur(IV), $Te[SSCN(CH_2)_4]_4$ [3252].

Telurul poate forma cationi poliatomici cu diverse grade de oxidare ca de pildă $Te_4^{2\oplus}$ [1086, 1813] și $Te_4^{4\oplus}$ [208], sau, în general, $Te_n^{n\oplus}$ [1086]: n = 4, 6 sau 8 [208].

Analog sulfului și selenului, telurul formează și un cation octaatomic cu grad de oxidare doi, $Te_8^{2\oplus}$ [1086].

Tetramerul tetraclorurii de telur este cu structură de cuban (tetraedru tetrapiramidat) $[Cl_3TeCl]_4$ [511, 512].

De asemenea telurul(IV) poate înlocui ca heteroatom un atom de sulf din molecula S_8 formînd 8,8-diclor-1,2,3,4,5,6,7,-heptatio-telur(IV)-ciclooctan



[3148]

în care geometria de coordinare la telur este cea de pseudobipiramidă trigonală [3148] cu 2 Cl în poziţii axiale.

Se cunosc unii teluraţi(IV) şi (VI) care conferă prin atomii de oxigen octacoordinanţă unor cationi metalici. În teluraţi(IV) anhidri, manganul, calciul şi zincul sînt octacoordinaţi $(Mn,Ca,Zn)Te_2O_5$ [3105, 3106] iar într-un telurat(VI) hidratat, $K_4[Te_2O_6(OH)_4]\,(H_2O)_x$: x = 7,3 [1776], cationul de potasiu.

Din cele arătate reiese tendinţa mai mare a telurului de a adopta structuri în care este octacoordinat faţă de omologii săi inferiori din grupa din care face parte în sistemul periodic. De asemenea se cunosc şi numeroşi compuşi în care telurul coordinează atomii metalici asigurîndu-le acestora N.C. = 8.

4.16.5. POLONIUL

Valenţe : 2, 4, 6

84 Po

Coordinanţe : (2?), 4, 6, 8, 12

Elementul prezintă dimorfism : este cubic şi romboedric. Singurul compus cunoscut cu poloniu octacoordinat este bioxidul său, într-o reţea de tip CaF_2 :

PoO_2 [3159]

Despre poloniu şi compuşii săi se tratează într-o monografie (cu 70 de referinţe) [163].

4.17. GRUPA VII A

4.17.1. FLUORUL

Valenţă : 1

9 F

Coordinanţe : 1, 2, 4, 6

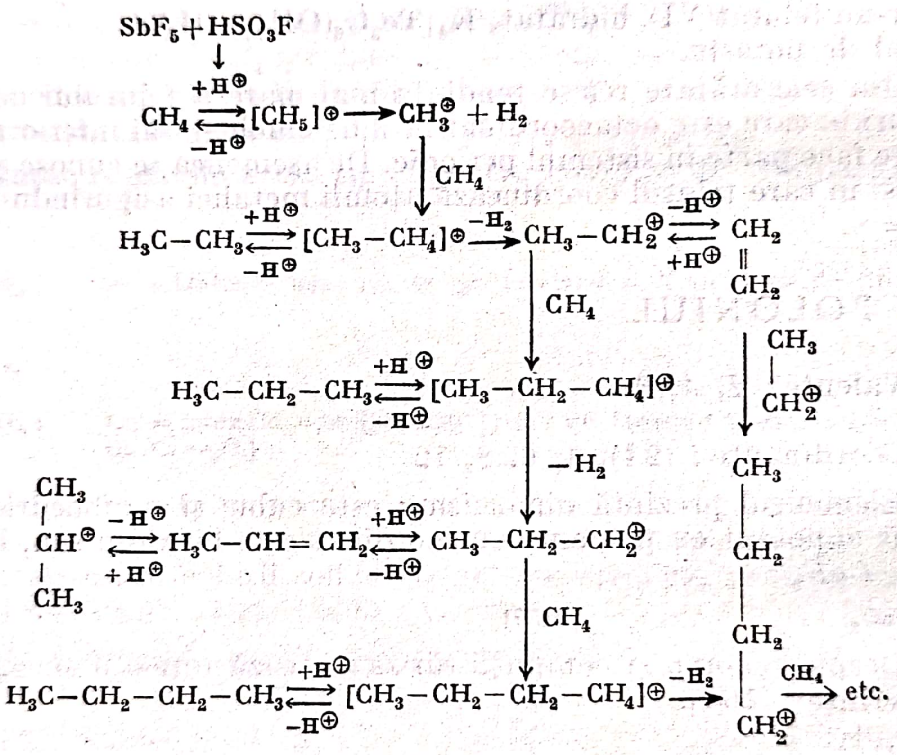
Cel mai electronegativ dintre elemente, fluorul nu cunoaşte coordinanţa 8. Numărul de coordinaţie maxim faţă de alţi atomi este 6, ca în

rețelele de tip NaCl ale fluorurilor alcaline. Faptul că și fluorura de cesiu este de tip NaCl, datorită fluorului, hexacoordinanța cesiului este o stare de nesaturare coordinativă din care cauză CsF poate cataliza unele fluorurări care duc, de pildă, la formarea 2-(trifluoro-metil-imino)-perfluor-butanului : $F_3CNC(CF_3)C_2F_5$ [1497] sau la formarea bis-(fluoroxi)-difluor-metanului $F_2C(OF)_2$ [1361, 1362].

O monografie (cu 224 de referințe bibliografice) trece în revistă fluorurile, oxofluorurile și fluorurile complexe ale metalelor de tranziție [3234].

Electronegativitatea extremă a fluorului permite și obținerea unor compuși cu un grad de oxidare neobișnuit de înalt, ca hexafluorura de nichel, NiF_6 [2230], care conține 4 atomi de fluor „activi".

Datorită electronegativității extreme a fluorului se pot conduce reacții cu totul deosebite cu „superacizi" cum sînt amestecurile echimoleculare de HF și SbF_5 sau HSO_3F și SbF_5 care sînt capabile să protoneze chiar hidrocarburile saturate (în vase de presiune, sau la presiunea ordinară la 140°C). Asemenea acizi au fost numiți „acizi magici" [2194] întrucît pot iniția lanțuri de reacții, cum sînt :



„Acidul magic" funcționează reversibil protogen și protofil :

$$HSO_3F + SbF_5 \rightleftarrows H^{\oplus} + SO_3 + SbF_6^{\ominus}$$

Heptafluorura de iod, căreia unii autori insistă să-i atribuie o structură de bipiramidă pentagonală [1812, 2991], se pare că are mai degrabă o structură care derivă de la un dodecaedru în care două vîrfuri adiacente A sînt contopite într-un singur punct pe axa $\bar{4}$ [495, 497]. Aceasta cu atît mai mult, cu cît simetria se abate de la D_{5h} [10].

O astfel de formă este curentă pentru monohidrații fierului(III) complexați cu EDTA (v. p. 534).

Existența unor octafluoruri de osmiu și de xenon, cum sînt OsF_8 [409, 1105] și XeF_8 [2812, 2813], este contestată de unii cercetători [1603, 3142]. Se pare că gradul de oxidare 8 și simultan coordinanța 8 nu se poate realiza în substanțe care să prezinte o oarecare stabilitate. Dacă se atinge gradul de oxidare 8 atunci coordinanța este mică (de pildă 4 în OsO_4) iar dacă se realizează coordinanța 8 în jurul unui generator de complex, acesta nu depășește gradul de oxidare 6, după cum se poate vedea din exemplele ce urmează.

Foarte ușor se poate atinge coordinanța 8 pentru ionii cu gradul de oxidare 1 $\oplus$, cei alcalini. Se cunosc compuși în care ionul alcalin are coordinanță diferită ca de pildă în tetrafluoro-μ-fluoro-distanatul(II) de sodiu, în care ionii $Na^{\oplus}$ sînt hexa- și octacoordinați

$Na[F_2SnFSnF_2]$ [814]

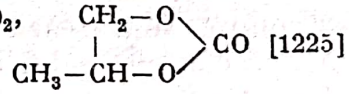
În acest exemplu ionul generator de complex este Sn(II) tricoordinat, ceea ce din formula de compoziție Sn_2F_3 nu se poate preciza. Formula de compoziție a unui anion complex corespunde cu coordinanța ionului central numai dacă specia complexă este mononucleară, ca de pildă în $[TaF_8]^{3\ominus}$. Dacă ionul complex este polimer, ca în $[ZrF_6]_n^{2n\ominus}$, coordinanța este mai mare decît cea dată de formula brută, în acest caz zirconiul este octacoordinat. Dacă, în schimb, într-o substanță există liganzi care nu se coordinează toți în jurul aceluiași generator de complex, atunci coordinanța generatorului de complex este mai mică decît cea arătată în formula brută. Astfel, de pildă, în compusul Na_3HTiF_8 [3149] numai 6 atomi de fluor sînt coordinați în jurul titanului(IV) căci protonul este cel de-al doilea generator de complex pentru ionul $[HF_2]^{\ominus}$. Această substanță se formulează deci corect astfel : $Na_3[HF_2][TiF_6]$.

Se cunosc și alte substanțe similare :

$K_3[HF_2[MF_6]$: M= Sn, Pb [822]

$K_3[HF_2][NbOF_5]$ [822, 1337]

Anionul hidrogen-difluorură poate funcționa ca ligand monodentat, prin unul din atomii de fluor, generînd complecși în solvenți neapoși, așa cum au demonstrat Gutmann V. și Kietaibl H. în cazul unor specii complexe ale cobaltului(II), ca de pildă :

$[(FHF)_nCoL_{6-n}]^{(n-2)\ominus}$: n = 1, 2, 3, 4, 6 ; L = $SO(CH_3)_2$, CH_3CN, $CH_3CO.N(CH_3)_2$,  [1225]

Fluorul asigură octacoordinanță altor elemente în simetriile cele mai diferite. *Fluorura de calciu*, fluorina, este rețeaua de referință pentru coordinanța cubică pe care o adoptă și alte fluoruri :

MF_2 : M = Ca, Sr, Ba, Ra, Cd, Hg, Eu, Pb [80], Sr, Eu [3176].

O varietate de oxofluorură de stibiu, SbOF [132], este de asemenea cubică.

Unele lantanide și actinide trivalente au pentru oxofluoruri aceeași rețea distorsionată fie tetragonal ca de pildă în MOF :

M = Y [2979, 3158, 3281], La, Pu [2979, 3281],

fie romboedric ca în

LnOF : Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Y [2979, 3281].

Oxigenul și fluorul ocupă simetric pozițiile tetraedrice în cele două tipuri de rețele derivate de la CaF_2.

În alte oxofluoruri aceste poziții se ocupă statistic, dezordonat ca de pildă în EOF : E = Ce(?), Ho, Ac [3281], Cf [2316].

Nu este exclusă posibilitatea ca starea ordonată sau dezordonată să fie funcție de temperatură și alți factori (așa cum se știe aceasta pentru alte structuri).

Structură de CaF_2 au și unele fluoruri duble de sodiu și lantanid, ca $NaLnF_4$: Ln = lantanid și Y [2556, 2989], care pot forma soluții solide cu CaF_2 [2556].

Multe fluoruri și oxofluoruri ca și oxizi de metale formează cu fluorura de calciu soluții solide [151, 248, 582, 1238, 2462].

De asemenea unele fluoruri mai complexe adoptă aceeași structură, cum sînt :

M_2ThF_6 : M = Na, K și K_2UF_6 [3279]

γ-Na_2UF_6 [1299, 3279]

$BaFeF_4$ și Ba_2FeF_6 [2247]

$NaCaCdYF_8$ [3158]

O structură defectă de CaF_2 — cu goluri cationice — se realizează în :

NaY_3F_{10} [2176, 3283, 3302]

Bi_2OF_4 [3283]

M_2UF_8 : M = Na, K [1870, 1871, 2295, 2296] , Na [298]

Cs_2UF_8 [2295, 2296]

Na_2NpF_8 [3016]

În compusul de tip CaF_2, $UO_2F_{0.25}$ sau $3UO_2.UO_2F$ [1555], celula elementară conține 1 F în plus în golurile interreticulare și fiecare al patrulea atom de uraniu are gradul de oxidare +5, iar cu goluri anionice este structura sării uraniului(IV) : Na_3UF_7 [3286].

Dacă acest compus se tratează cu F_2, uraniul se oxidează la valența 5 iar în rețea se ocupă complet golurile anionice ale rețelei defecte de CaF_2 : Na_3UF_8 [298, 453, 2564].

Izotip cu acest compus este și analogul cu protactiniu(V), Na_3PaF_8 [127, 129, 451, 452, 453, 489], și cu neptuniu(V), Na_3NpF_8 [453].

Se cunosc și alte săruri alcaline ca acelea de litiu [127, 451, 452], potasiu [452], rubidiu [127, 452, 2304] și cesiu [452].

O rețea cubică cu interior centrat distorsionată tetragonal s-a găsit pentru $CsUF_7$ [2595], în care coordinarea cubică a cationilor este lipsită de cel de-al optulea fluor.

Este interesant că fluoruri duble ale unor actinide tetravalente cu fluoruri bivalente realizează rețele de tip LaF_3, cu N.C. = 11 [2603].

Scanned with OKEN Scanner

În nitruro-fluorura de zirconiu (probabil și hafniu) și toriu se întîlnește rețeaua de CaF_2 deși compușii nu sînt strict stoechiometrici deoarece în loc de formulele ZrNF și ThNF [1519] la un Zr, respectiv Th, revine N = 0,9 și F = 1,3, ceea ce înseamnă că rețelele sînt în exces de anioni.

S-a descris și un compus stoechiometric de acest fel, ThNF [1518].

Simetrie cubică de coordinare, cu o ușoară deformare, deține cesiul în $CsF[SC(NH_2)_2]_4.2H_2O$ [351, 352, 354] dar aceasta nu este asigurată de ioni F ci de tiouree.

Oxofluoruri de compoziție mai complexă de tip CaF_2 sînt $Y_7O_6F_9$ [304], Bi_2NbO_5F [380] și $MLn_4Mo_3O_{15}F$: M = Li, Na, K, Ln = lantanid [931].

Simetrie *antiprismatică* de coordinare revine unor tetrafluoruri de elemente. Astfel sînt :

MF_4 : M = Zr(α) [64, 473, 496, 2977], Ce, Hf [496, 2733, 2977, 3279], Pr [2837], Tb, Th, Np, Pu [496, 1551, 2733, 3279], Pa [1551, 2977, 3279], U[1551, 1721, 3279], Am [119, 1551, 2977], Cm [120, 1551, 2977], Bk [123, 1551]

În toate aceste fluoruri coordinanța fluorului este 2, formula de coordinație fiind $M^{[8]}F_4^{[2]}$.

Fluorura dublă de bariu și tuliu $BaTm_2F_8$ [1452] conține Tm cu N.C. = 8, iar Ba cu N.C. = 12, pentru care formula de coordinație se scrie $Ba^{[12]}Tm_2^{[8]}F_4^{[1+2]}F_4^{[2+2]}$.

Se cunosc unele fluoruri duble sau complexe în a căror rețea fluorul este hexacoordinat. Astfel sînt fluorurile duble de litiu și rubidiu sau cesiu $RbLiF_2$ și $CsLiF_2$ [504] în care litiul este coordinat tetraedric iar celelalte elemente antiprismatic, astfel că formula de coordinație în aceste substanțe este $M^{[8]}Li^{[4]}F_2^{[4+2]}$.

Fluor monocoordinat la un metal se întîlnește în dodecahidratul octafluoro-zirconatului de dicupru, $Cu_2[ZrF_8].12H_2O$ [978], în care zirconiul este anturat antiprismatic de cei 8 atomi de fluor.

Se descriu ca izomorfi cu octafluoro-zirconații, analogi de hafniu în sărurile $M_2HfF_8.nH_2O$: M = Co, Ni, Zn, n = 12 și M = Cd, n=6 [755]. Este probabil ca și alți octafluoro-complecși să fie antiprismatici ca de pildă ai următoarelor metale *tetravalente* : Li_4MF_8 : M = Zr [1647], U [474], Pu [3017].

În astfel de săruri litiul este coordinat octaedric încît fluorului îi revine coordinanța tetraedrică, ceea ce verifică formula de coordinație $Li_4^{[6]}M^{[8]}F_8^{[3+1]}$.

Structură similară au și sărurile de amoniu ale unor fluoro-complecși :

$(NH_4)_4MF_8$: M= Pa, Np, Pu, Am [128, 2306, 2559], U [128, 2305, 2306, 2559].

Deși izostoechiometrică cu acestea, sarea toriului $(NH_4)_4ThF_8$ [2306, 2582] nu este izostructurală cu omologii superiori ai seriei, întrucît toriul are numărul de coordinație 9 față de fluor, deci complexul este polimer în lanț (cu cîte două vîrfuri comune ale poliedrului de coordinare).

Uraniul formează fluoro-complecși și cu taliul(I) ca de pildă Tl_2UF_6 și Tl_4UF_8 [143].

Scanned with OKEN Scanner

Octafluoro-complecşi generează şi metalele la gradul de oxidare 5. Complexul tantalului $[TaF_8]^{3\ominus}$ [188, 880, 1279, 1329, 1330, 1338, 1554] s-a stabilit a fi *antiprismatic*.

S-au preparat săruri de hidraziniu ale acestui anion :

$(N_2H_6)_3[TaF_8)_2$, [1021] şi $[N_2H_6)_3[TaF_8]_2.H_2O$ [1020].

Molibdenul(V) şi wolframul(V) formează fluoro-complecşi de aceeaşi compoziţie : K_3MoF_8 [1265] şi Rb_3WF_8 [1263].

În ce priveşte simetria anionilor, de pildă $[WF_8]^{3\ominus}$ [214, 1263, 1264], nu există încă date concludente. Este probabil ca să fie antiprismatici dar nu este exclusă posibilitatea simetriei cubice, de tip CaF_2.

Acelaşi lucru se poate spune despre complecşii similari la gradul de oxidare 6 cum sînt :

$[MoF_8]^{2\ominus}$ [723, 1265, 1543] şi $[WF_8]^{2\ominus}$ [214, 1263, 1264].

S-au izolat săruri ca M_2EF_8 :

E = Mo, W, M = Na [298, 1543], E = W, M = K [723], NO [214, 237, 2656].

Astfel de complecşi formează şi elemente din grupele mai mari ale sistemului periodic.

Tehneţiul şi reniul formează la gradul de oxidare 6 compuşi izomorfi cu cei de mai sus :

$(NO)_2TcF_8$ [215, 1366, 2656] şi $(NO)_2ReF_8$ [214, 237, 2656].

Semnificativ este faptul că s-a stabilit configuraţie *antiprismatică* pentru ionul octafluoro-renat(VI) $[ReF_8]^{2\ominus}$ [1431, 1650, 1651], ceea ce măreşte şansa ca interpretarea structurii ionilor similari ai molibdenului şi wolframului ca fiind antiprismatică să fie cea corectă.

S-au preparat săruri ale acidului octafluoro-renic(VI) cu patru cationi alcalini $M^I_2[ReF_8]$: M^I = Na, K, Rb, Cs [1432, 2168, 2169].

Reniul heptavalent formează octafluoro-renaţi(VII) de simetrie D_{4d} antiprismatică în sărurile $NOReF_8$ şi NO_2ReF_8 [2721].

Ruteniul şi osmiul la gradul de oxidare 6 pot forma şi ei octafluoro-complecşi, $K_2[RuF_8]$ [145] şi $(NO)_2[OsF_8]$ [2656], octafluoro-osmiatul (VI) fiind stabil numai sub −30°C. Peste această temperatură elimină NOF şi trece în compusul heptacoordinat $(NO)[OsF_7]$ [237, 2656].

Din grupele principale, telurul şi xenonul pot forma complecşi cu fluor, octacoordinaţi. În acid fluorhidric lichid se formează ionul $[TeF_8]^{2\ominus}$ [641, 642, 705] cunoscîndu-se şi sarea de cesiu : $Cs_2[TeF_8]$ [2106]. Se presupune că simetria este antiprismatică. Sarea analoagă a xenonului, $Cs_2[XeF_8]$ [2285, 2286], se remarcă prin extraordinara sa stabilitate termică — nu se descompune pînă la 400°C.

La fel este de stabilă şi sarea de rubidiu $Rb_2[XeF_8]$ [2285, 2286].

Se cunosc şi sărurile analoage de sodiu şi potasiu [2285, 2286] ca şi cea de nitrozil, $(NO)_2[XeF_8]$ [2075, 2318], care are anionul antiprismatic [2318].

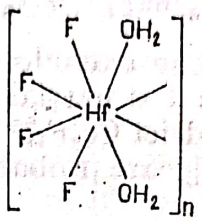
Hexafluorura de xenon formează aducţi cu tetrafluorurile de germaniu şi de staniu în care probabil coordinanţa 6 se depăşeşte la gazul nobil : $MF_4.nXeF_6$: M = Sn, n = 4 [2414], M= Ge, n = 4, 2, 1 [2415].

Scanned with OKEN Scanner

Oxotetrafluorura de xenon formează și ea aducți cu fluoruri alcaline, probabil tot cu formare de complex al xenonului octacoordinat, antiprismatic : $3MF.XeOF_4$: M = K, Rb [2722].

Coordinare antiprismatică revine calciului în $NaCaAlF_6.H_2O$ [649], octacoordinanța însumîndu-se de la 6F și 2 O. Sodiul are de asemenea cîte 8F ca vecini.

S-a stabilit că tetrafluorura de hafniu trihidratată este polimeră și metalul își asumă o coordinare *antiprismatică* deformată, care poate fi privită și ca *dodecaedru* deformat : $HfF_4.3H_2O$ [1251], astfel că mai corect se formulează $(HfF_4.2H_2O)_n.nH_2O$ [1252] deoarece atomii de fluor, cîte doi de fiecare monomer, asigură punți de legătură pentru lanțurile de polimer



În fluoro-complexul $Rb_5Zr_4F_{21}$ [475], există 4 feluri de zirconiu : Zr_I cu N.C. = 8, antiprismatic pătratic neregulat, Zr_{II} cu N.C. = 6, octaedric, Zr_{III} cu N.C. = 7, bipiramidal — pentagonal și Zr_{IV} cu N.C. = 7 antiprismatic pătratic cu un colț neocupat.

Un polimer tridimensional deosebit de interesant se realizează în fluorura complexă de hexazirconiu și heptasodiu (v. și p. 482) :

$Na_7Zr_6F_{31}$ [506]

în care 6 antiprisme pătratice de ZrF_8 închid un gol cubooctaedric în care se plasează, ca într-o cușcă, cel de-al 31-lea F. De fapt acesta este coordinat normal cu 6 Zr-octaedric și cu 12 F ca și în rețeaua de tip NaCl a fluorurilor alcaline. În acest fel Zr are efectiv *N.C. = 8+ 1.*

Alte fluoruri complexe de acest fel sînt $K_7Th_6F_{31}$ [476] și $Tl_7U_6F_{31}$ [144].

Un fluoro-fosfat de beriliu și calciu conține calciul coordinat antiprismatic, $CaBePO_4F$ [2279].

Coordinare antiprismatică revine calciului și în compusul nestoechiometric $CaAl_2(F,OH)_8$ [1072].

Tipul de rețea PbFCl este de referință pentru coordinarea *antiprismatică+1* ce-i revine metalului. Sulfofluorurile unor lantanide au aceeași rețea :

LnSF : Ln = La, Ce, Eu [739, 1237], Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Y [739].

Tipul de structură al *tribromurii de plutoniu* este propriu unor trifluoruri : MF_3 : M = Y [1885, 3302], Sm, Eu— Lu [3302], Bi [3280, 3302].

Sarea de hidraziniu a acidului hexafluoro-zirconic este descrisă a conține lanțuri anionice formate din ZrF_8 în formă de *prisme trigonale+2* $N_2H_6ZrF_6$ [1629], probabil lanțuri dodecaedrice ca și în alte săruri similare (vezi mai departe).

Scanned with OKEN Scanner

Simetria *dodecaedrică* de coordinare o asigură fluorul în mulți compuși. Astfel, în trihidratul tetrafluorurii de zirconiu $ZrF_4.3H_2O$ [1908, 3125] doi atomi de fluor realizează legarea în dimeri (probabil prin muchiile *m* ale dodecaedrului). Prin aceasta cei doi compuși analogi ai elementelor Zr și Hf se deosebesc net după structură, ceea ce explică diferența de solubilitate a lor și pe baza acesteia, posibilitatea de separare a celor două elemente (v. p. 651).

Zirconiul are coordinanță dodecaedrică și într-o fluorură mai complexă, $Li_6BeF_4ZrF_8$ [2705], în care pe lîngă grupele BeF_4, tetraedrice, există unitățile ZrF_8, dodecaedrice. Întrucît nu se precizează coordinanța litiului, pe baza formulelor de coordinație se pot prevedea coordinanțele 4 sau 6 pentru Li, fluorului revenindu-i fie coordinanța 3, fie 4 :

$$Li_6^{[4]}Be\,F_4^{[1+2]}ZrF_8^{[1+2]} \quad \text{sau} \quad Li_6^{[6]}Be\,F_4^{[1+3]}ZrF_8^{[1+3]}.$$

Prin aceste formule nu se exclude posibilitatea existenței în rețea a litiului parțial coordinat cu 4 și parțial cu 6 atomi de fluor.

Anioni dimeri dodecaedrici $Ce_2F_{14}^{6\ominus}$ conține sarea de amoniu hidratată : $(NH_4)_3CeF_7.H_2O$ [2581], care probabil sînt legați tot printr-o muchie *m* comună.

Se cunosc mulți hexafluoro-complecși polimeri în lanț, după muchiile *m* ale dodecaedrilor :

$M_2M'F_6$: M = K, M′ = Zr [346, 347, 2580], Hf [346], Th [346, 347]; M = Rb, M′ = U [1685, 2585]; M = NH_4, M′ = Ce [2580].

Este probabil că și hexafluoro-complecșii hidratați următori să fie cu aceeași structură :

$MHfF_6.nH_2O$: M = Co, Ni, Zn, n = 6, M = Mn, n = 5, M = Cu, n = 4 [755].

Probabil după același principiu structural sînt construiți și ionii complecși $[PaF_6]^{\ominus}$ [507] și $[M^{IV}F_6]^{2\ominus}$: M^{IV} = Np, Pu, Am, Cm [1550].

Structura *scheelitei* o au multe „fluoruri duble". Astfel sînt tetrafluoro-boratul de sodiu $NaBF_4$ [1359, 2352], tetrafluoro-litiatul de lantanid $LnLiF_4$: Ln = Gd—Lu, Y [3098], Y [2732], tetrafluoro-zincatul (II) de stronțiu și calciu $M^{II}ZnF_4$: M^{II} = Ca, Sr [2657] și fluoro-cromatul (VI) de potasiu $KCrO_3F$ [1570].

Săruri similare s-au obținut recent cu alte fluoruri :

$MCrF_4$: M = Ca, Ba [840], Sr [840, 3095]

$BaMnF_4$ [1573, 1574]; $BaCoF_4$ [1574]

$MCuF_4$: M = Ca, Sr [3095]

$MAgF_4$: M = Ca, Sr, Ba, Cd, Hg [2186]

$NaAlF_4$ [2889]

$KBrF_4$ [2186]

Unele din fluorurile complexe au compoziție analoagă și structura *granaților*, ca de pildă :

$Na_3^{[8]}Al_2^{[6]}Li_3^{[4]}F_{12}^{[2+1+1]}$ [1058, 1989, 2360, 2698, 2915]

$Na_3M_2^{III}Li_3F_{12}$: M^{III} = Ti, V, Cr, Fe, Co [2246]

Hexafluoro-aluminatul de trilitiu este descris a avea jumătate din atomii de litiu cu N.C. = 4 şi cealaltă jumătate cu N.C. = 8, astfel că Li_3AlF_6 [1367] se poate scrie cu structura granaţilor, $Li_3Al_2Li_3F_{12}$, similar cu $Na_3Al_2Li_3F_{12}$.

Se pot forma reţele de granaţi în care fluorul ocupă parţial poziţiile oxigenului, ca de pildă în soluţiile solide :

$Gd_3Fe^{III}_{5-x}Fe^{II}_xO_{12-x}F_x : 0 \leqslant x \leqslant 0{,}6$ [2376].

Este interesant de remarcat faptul că în trifluoro-berilatul de cesiu, $CsBeF_3$[2877], cesiul este octacoordinat, în timp ce în tetrafluoro-berilatul de dicesiu, Cs_2BeF_4 [2418], cationul alcalin îşi asumă atît coordinanţa 8 cît şi 10.

Tetrafluoro-berilaţii alcalini mai uşori sînt cu cationii monovalenţi numai octacoordinaţi : $M^I_2BeF_4 : M^I = K, Rb$ [2135].

Fluorul alcătuieşte reţele de tip *weberită*, în care cationul alcalin este coordinat, probabil, dodecaedric :

$Na_2MM'F_7$: M = Mg, M′ = Al [520, 521, 1230], Sc, V, Cr, Fe, Ga, In [578]; M = Co, Ni, Zn, M′ = Cr [1230]; M = Cu, M′ = Fe [1230]

$Na_2TiWO_5F_2$ [2028]

Acest tip de reţea este înrudită cu cea a *piroclorului* şi se cunosc substanţe cu compoziţii foarte diferite, de pildă $Na_xMg_xAl_{2-x}(F,OH)_6 . H_2O$ [521].

În reţele de tip piroclor cel de-al şaptelea anion din formulă este adesea un ion de $F^{\ominus}$ ca în compuşii :

$BiTa_2O_6F$ [3162]

$MM'U_2O_6F$: M = Na, K, Rb, Tl, M′ = Sr, Ba şi M = Rb, Tl, M′ = Pb [1556]

$NaMTiWO_6F$: M = Ca, Sn, Pb [2028]

$M_2M'NbO_6F$: M = Sn, M′ = Ti [2028]; M = Cd, M′ = Ti, Zr (deformare), Hf (deformare), Ge, Sn [1702]

Fluorul poate ocupa în reţea şi mai multe locuri ce revin oxigenului ca de pildă în $NaSnTiNbO_5F_2$ [2028], în $M_2Ti_2O_5F_2 : M = Cd$ [1716], Pb [391] şi în $Na_2TiNbO_4F_3$ [2028] poate ocupa 6 din cele 7 poziţii, ca în $KNiCrF_6 . H_2O$ [150], sau poate substitui complet oxigenul ca în fluorocomplecşii :

$NaMM'_2F_7 : M = Ca, M' = Mn, Co, Ni; M = Cd, M' = Mg$ [1230]

$NaCdMF_7 : M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn$ [1230]

S-au preparat şi numeroase soluţii solide :

$Cd_2Nb_{2-2x}M^{IV}_{2x}O_{7-2x}F_{2x}$: M = Zr, $0{,}25 \leqslant x \leqslant 0{,}55$; M = Ge, Sn, $0 \leqslant x \leqslant 0{,}5$ [528].

Înrudire structurală cu U_3O_8, respectiv cu α-UO_3 au compuşii $BaTl_6F_{20}$ [1231], $Zr_7O_9F_{10}$ [1369] şi Nb_3O_7F [3225].

Scanned with OKEN Scanner

Fluorul poate asigura octacoordinanţă şi în alţi compuşi [510, 977].

Potasiul se găseşte octacoordinat în monohidratul dioxo-tetrafluoro-molibdatului(VI) de dipotasiu : $K_2[MoO_2F_4]H_2O$ [1166].

Fluorul ca ligand alături de alţii, generează structuri cu coordinanţă probabil 8, în compuşi ca :

$[Ln(CO_3)_3F_2]^{5\ominus}$: Ln = Pr, Nd, Er [1013]

$Na_3[(UO_2)_2(O-O)F_5(H_2O)_5]\cdot 2H_2O$ [1218]

şi în săruri mai complexe de ceriu [1145] şi uranil [3063]. Fluoro-oxalaţi complecşi de zirconiu şi uraniu(IV) ar putea conţine aceste metale octacoordinate în substanţe ca :

$(NH_4)_4[ZrF_2(C_2O_4)_3]\cdot H_2O$ şi $(NH_4)_4[ZrF_4(C_2O_4)_2]$ [3295]; $(NH_4)_4[UF_4(C_2O_4)_2]\cdot 4H_2O$ [2207],

$Na_3[UO_2F_3(C_2O_4)H_2O]\cdot 5H_2O$ şi $[H_2NC(NH_2)_2]_3[UO_2F(C_2O_4)_2\cdot H_2O]$ [590].

Numărul de coordinaţie 8 sau mai mare este probabil să fie la toriu în fluoro-complecşii hidrataţi, cum sînt $KThF_5.H_2O$ şi $RbThF_5.3H_2O$ [2540].

S-au preparat tetrafluoro-diperoxo-niobaţi(V) şi -tantalaţi, cu anioni octacoordinaţi în săruri ca $M_3[E(O_2)_2F_4].nH_2O$: M = NH_4, E = Nb, Ta, n = 0 şi M = Na, K, E = Nb, Ta, n = 1 [3100].

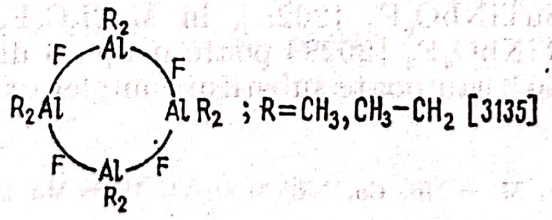
Într-un hidrat al tetrafluorurii de uraniu $UF_4.2{,}5\ H_2O$ [376] este descrisă o coordinare pentru U_I cu 4 F şi alta pentru U_{II} cu 8 F vecini cu cîte 2 F de punte (ca în KU_2F_9 sau în $(NH_4)_2CeF_6$).

Se cunosc cîţiva aducţi ai unor fluoruri în care există probabil atomi octacoordinaţi $TeF_6 2N(CH_3)_3$ [2110], $WF_6(py)_2$ [2972] şi $ZrF_4(dipy)_2$ [619].

În tetrakis-(hexafluoro-acetil-acetonato)-itratul(III) de cesiu, $Cs[Y(hfacac)_4]$ [1796], cationul alcalin este octacoordinat cu F.

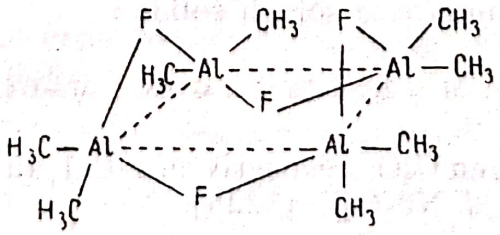
Fluorul, prin faptul că poate funcţiona ca ligand de punte, generează *inele* şi cuşti *octaatomice*.

Pentru una şi aceeaşi substanţă, dimetil-fluoro-aluminiul, unii autori acceptă o structură plană octaatomică :



; R=CH_3, CH_3-CH_2 [3135]

iar alţii o structură de antiprismă rombică (v. şi p. 568) :



[1726]

Această din urmă conformație este atribuită și tetramerului analog al aurului(III) : $[(H_3C)_2AuF]_4$ [96].

Inele pătratice octaatomice, cu legături MFM se realizează în pentafluorurile unor metale de tranziție (ele însele coordinate octaedric) : $[F_4MF]_4$: M = Ru, Os (M—F—M neliniar) [1365], Nb, Ta, Mo, Ru, Os [884], Sb (Sb—F—Sb neliniar) [885].

Tetracloro-fluorura de niobiu este constituită similar, $[Cl_4NbF]_4$ [2402], ca și hexafluorura de xenon, care se găsește disociată în rețea astfel : $[XeF_5]_4^{\oplus}4F^{\ominus}$ [498], cationul fiind constituit din inele octaatomice.

Probabil că tetramerul difluorurii de tricarbonil-ruteniu, $[Ru(CO)_3F_2]_4$ [2284], este constituit similar, prin punți de fluor.

O rețea tridimensională, de tip ReO_3, în care se formează după fețele cubului elementar inele octaatomice similare, se întîlnește în trifluorurile MF_3 : M = Nb, Ta, Mo [1311] și, probabil, în AlF_3 [1566], într-o rețea mai puternic deformată.

O cușcă formată din 6 antiprisme care închid un anion de fluorură este unitatea structurală din polimerul anionului complex al sării $Na_7Zr_6F_{31}$ [506] de care s-a mai vorbit (p. 651).

Din cele arătate reiese că fluorul nu admite coordinanța 8. Pînă acum nu se cunosc structuri cu fluor octacoordinat; cu atît mai multe sînt acele construcții cristaline, în care fluorul este ligandul favorabil octacoordinării altor elemente.

4.17.2. CLORUL

Valențe : 1, 3, 4, 5, 7

17 Cl

Coordinanțe : 1, 2, 3, 4, 6, 8

În stare elementară clorul, fiind biatomic, atomii săi în stare gazoasă au numărul de coordinație unu. Un tratat amplu despre chimia halogenilor a fost editat de V. Gutmann [1223] în cuprinsul căruia chimia clorului este sistematizată în actualele vederi. Diversele cloruri au fost inserate după bazicitatea relativă pentru a se descrie comportarea coordinativă a acestora [1226, 1934].

Clor *octacoordinat cubic* se întîlnește în rețele cubice de tip *CsCl* care este o structură de referință. Pe lîngă acest compus se cunoaște numai clorura taloasă, la fel alcătuită : TlCl [3155].

Clorura de rubidiu (de tip NaCl la presiune obișnuită) își schimbă tipul de rețea la presiuni înalte (mai mari de 5000 kg/cm²) trecînd în structură de CsCl : RbCl [3175].

Dacă pînă în prezent clorul cunoaște octacoordinanță numai în cele 3 structuri semnalate, sînt numeroase tipuri de structură în care clorul asigură coordinanța 8 pentru alți atomi. Astfel rețeaua de CaF_2 o au unele soluții solide ale clorurilor și cloro-bromurilor de stronțiu și de bariu între anumite intervale de concentrație, ca de pildă :

$$Sr_{1-x}Ba_xCl_2 \text{ și } Sr_{1-x}Ba_xCl_{2-y}Br_y : 0{,}47 < x < 1 \text{ și } y = 2x \text{ [1018].}$$

În rețele mai complicate cesiul este octacoordinat cubic cu 8 $Cl^{\ominus}$ în compușii $Cs[MnCl_3].2H_2O$ [1487] și $Cs_2[UO_2Cl_4]$ [1250].

Aductul cu tiouree însă nu coordinează clorul ci numai sulful asigurînd coordinanţa 8, în cristalele monohidratului $Cs[SC(NH_2)_2]_4Cl.H_2O$ [352], ceea ce înseamnă că sulful are coordinanţa 2 faţă de cesiu şi realizează punţi de legătură.

Diclorura de paladiu(II), precum se ştie, conţine paladiu coordinat pătratic dar care mai are la distanţă mai mare încă 4 clor de la lanţuri vecine care stau împreună cu vecinii direcţi spre vîrfurile unei *prisme rombice* : $PdCl_2$ [3173].

Structuri stratificate *antiprismatice* deţin dihidraţii clorurilor de stronţiu şi de bariu : $SrCl_2.2H_2O$ [1482, 1483] şi $BaCl_2.2H_2O$ [1484].

Aceste structuri diferă între ele puţin în ce priveşte modul de coordinare antiprismatică a apei şi clorului (v. p. 324). Este interesant de notat că de pildă în hexahidratul clorurii de stronţiu, clorul nu mai participă la coordinarea cu stronţiul, el este reţinut numai prin legături de hidrogen ale unităţilor $[(H_2O)_3Sr(\mu\text{-}H_2O)_3]^{2\oplus}$ care conţin prin urmare stronţiul în lanţuri coordinat cu 9 molecule de apă *prismatic-trigonal+3*.

O altă clorură în care clorul nu este coordinat la ionul metalic este cea de „zirconil" „$ZrOCl_2.8H_2O$" şi în care există tetrameri antiprismatici de hidroxo-acvoioni :

$[Zr_4(OH)_8(OH_2)_{16}]^{8\oplus}$ [140, 630, 633, 1082]

Coordinare antiprismatică li se atribuie unor hidraţi ai lantanidelor, distorsiunea însă permite interpretarea geometriei de coordinare şi ca *prismă trigonală+2* sau chiar *dodecaedru*, distorsionaţi şi aceştia. Astfel sînt :

$[M(H_2O)_6Cl_2]Cl$: M = Eu [262, 392, 1903], Nd, Sm, Pu [1794, 1903], Gd [1903].

Probabil că toţi hexahidraţii triclorurilor de la neodim pînă la lutetiu sînt octacoordinaţi cu $6H_2O$ şi $2Cl^{\ominus}$ [1447].

Un studiu se ocupă de coordinarea ionului de clorură în soluţii ale sărurilor de lantanid (de pildă la neodim, holmiu şi erbiu) [1533].

Coordinare antiprismatică se descrie pentru plumb în compusul $Pb_2Cu(OH)_4Cl_2$ [2555] într-o reţea de perovskită cu goluri în care Pb(II) se anturează cu 4OH şi 4Cl.

Reţeaua stratificată a fluoro-clorurii de plumb *PbFCl* este un tip de structură de referinţă, în care metalul are coordinare *antiprismatică+1*. Asemenea acestei reţele sînt multe oxocloruri, ca de pildă :

MOCl : M = La [197, 1950], Ce, Pr, Nd, Pm(?), Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho [1950], Sm [2959], Er, Y, Ac, Pu [3279], Bk [2317], Cf [681], Es [1028, 1029], Bi [2782, 2784, 2978]

Nitruro-clorura de toriu, ThNCl [1517, 1518], şi aceea de uraniu, UNCl [1516], au de asemenea această reţea.

Structura *tribromurii de plutoniu* o are triclorura de terbiu, $TbCl_3$ [998] (şi probabil clorurile unor lantanide învecinate cu acesta), şi cea de einsteiniu, $EsCl_3$ [1029].

Cu aceeaşi reţea cristalizează şi unele dihidroxo-cloruri de lantanide, ca de exemplu : $Ln(OH)_2Cl$: Ln = La, Ce, Nd [1607], Pr, Gd [1607, 1613], Sm [1607, 1613, 2959], Y [1613, 1614, 2959].

Scanned with OKEN Scanner

Unele tetracloruri de actinide au o rețea alcătuită din *dodecaedri*, cum sînt : $AnCl_4$: An = Th [461, 2076, 2101], Pa, Np [3175], U [2076].

Rețeaua *zirconului*, respectiv a *scheelitei* o pot avea unele dicloruri ca aceea de galiu și de taliu (probabil și cea de indiu) care se descriu astfel : $Ga^I[Ga^{III}Cl_4]$ [1050] și $Tl^I[Tl^{III}Cl_4]$ [1292, 3174].

Același tip de rețea au și alți cloro-complecși ca de pildă $KAlCl_4$, Ga^IAlCl_4 și $KYCl_4$ [2889].

Tetraclorurile unor elemente tranziționale pot forma aducți cu *o*-fenilen-bis-(dimetil-arsina), *o*-fenilen-bis-(dietil-arsina) și *o*-fenilen-bis-(dimetilfosfina) cînd rezultă complecși dodecaedrici în care vîrfurile *A* sînt ocupate de agentul chelatic prin includerea în inel a muchiei *a* a dodecaedrului, iar atomii de clor ocupă vîrfurile *B* ale acestui poliedru (v. p.182). Astfel de complecși formează tetracloruri ca :

$MCl_4 \cdot 2diars$: M = Ti [616, 620, 622, 623, 624, 626], Zr, Hf [620, 622, 623, 624, 626], V [622, 624, 626], Nb [622, 623, 626, 774], Ta, U [774], W, Tc, Re(?) [622]

$[TcCl_4 \cdot 2diars]X$: X = Cl [945], ClO_4 [946]

$[ReCl_4 \cdot 2diars]^{\oplus}$ [946, 947, 2499]

$MCl_4 \cdot 2dietars$: M = Nb [774], Ti, V, Sn [617]

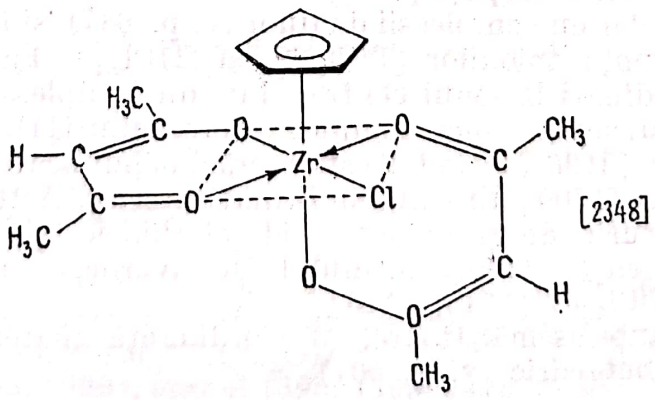
$TiCl_4 \cdot 2diphos$ [625]

Alte tipuri de liganzi se pot coordina similar la tetrahalogenuri ca acelea de mai sus. Astfel sînt bis-tioeterii, metilic (**I**), etilic (**II**) și fenilic (**III**) ai etilen-ditiolului, un alt aduct (**IV**) formîndu-se cu un mol de dimetil-eter al etilen-glicolului și un mol de dimetil-maleinonitril :

$MCl_4 \cdot 2L$: M = Ti, V, Sn, L = $RS(CH_2)_2SR$, unde R = CH_3 (**I**), C_2H_5 (**II**), C_6H_5 (**III**) [618]
I—III

$MCl_4 \cdot LL'$: M = Ti, V, Sn, L = $CH_3O(CH_2)_2OCH_3$, L' = $NCC(CH_3)C(CH_3)CN$ [618]
IV

Liganzi din clasa β-dicetonelor formează cu metalele din grupa IV halogeno-β-dicetonați care însă nu ajung la coordinanța 8 [57, 2604]. Un complex organo-metalic al zirconiului se poate admite a fi cu metalul octacoordinat în ciclopentadienil-cloro-bis-acetilacetonato-zirconiu, dacă se consideră că anionul ciclopentadienil ocupă 3 puncte coordinative, simetria fiind între D_{2d} și D_{4d}. În același timp se poate admite că zirconiul este coordinat octaedric dacă anionului ciclopentadienil i se atribuie un vîrf din poliedrul de coordinare :



Scanned with OKEN Scanner

Aceeaşi coordinanţă ambiguă rezultă pentru dicloro-bis-ciclopentadienil-titan(IV) şi pentru complecşi similari ai altor metale tetravalente :

$(\pi\text{-}C_2H_5)_2MCl_2$: M = Ti [977, 1645, 3226], Zr, Hf, V, Mo, W [977, 3226], Zr [542].

Octacloro-complecşi formează unele actinide la diverse grade de oxidare, de pildă

$[UCl_8]^{4\ominus}$ [1199], $[MCl_8]^{3\ominus}$: M = Pa, U [165], $[N(CH_3)_4]_3[PaCl_8]$ [448] şi $K_2[UCl_8]$ [174].

Hexacloro-complecşii unor lantanide şi actinide pot avea coordinanţa 8 dacă anionii ar fi polimeri, ca în ionii

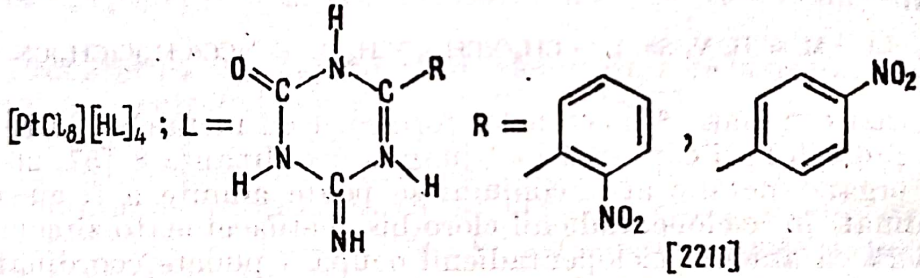
$\{[LnCl_6]\}_n^{3n\ominus}$: Ln=Eu, Ho, Er [1649] şi $\{[MCl_6]\}_n^{2n\ominus}$: M = Pa [459], Th, U, Np [449].

Alţi hexacloro-complecşi ca acei de zinc, cadmiu şi plumb(II) octaedrici asigură ionilor de potasiu coordinanţa 8 :

$K_2[MCl_6]$: M = Zn, Cd, Pb(II) [274].

Tetraclorura de uraniu formează un complex cu clorura de aluminiu, complex în care octacoordinanţa pentru U(IV) nu este exclusă [1200].

Este interesantă semnalarea unui octacloro-platinat(IV) de tetra-(*o*-nitrofenil-imino-oxo-triaziniu) şi *p*-nitroderivatul respectiv:



[2211]

în care platinul nu este exclus să fie octacoordinat.

Semnalarea în literatură a anionului complex al titanului(III) ce s-ar forma în solvenţi neapoşi $[TiCl_8]$ [1077] se pare că este cu totul improbabilă. Similar cu complecşii de fluor (v. p. 647), şi în acest caz este probabilă coexistenţa anionilor $[TiCl_6]^{3\ominus}$ şi $[HCl_2]^{\ominus}$. Faptul că nu toţi liganzii sînt coordinaţi la ionul central, într-un complex, a fost obiectul îndoielii asupra structurii unor compuşi ai cromului(III), chiar din partea lui A. Werner [3196], lăsînd aceste lucrări nepublicate. Formulări ca : $[Cr(en)_4]Cl_3.2H_2O$ [1709] nu s-au confirmat ulterior. Astfel, de exemplu, complexul triclorurii de crom cu acid clorhidric şi 2 moli etilendiamină $H[CrCl_4en_2]$ [3196], formulat de Werner s-a dovedit a fi 1,2,3[Cr(en)(enH)Cl_3]Cl [1545, 1546].

Alte substanţe asemănătoare, cu coordinanţă aparentă opt, sînt cu crom coordinat octaedric (v. p. 507).

Ioni metalici capabili să coordineze cîte 4 moli de etilen-diamină sînt cei ai lantanidelor, triclorurile, de pildă, care în condiții complet anhidre, folosind acetonitrilul ca solvent, pot forma complecși octacoordinați : $[Ln(en)_4]Cl_3$ [1000, 1001].

Cloro-complecși micști ai altor metale prezintă curiozități fie printr-o izomerie a formei poliedrice de coordinare — allogonie, (allos — altul, diferit ; gonios = unghi), fie prin grade de oxidare neobișnuite. Un exemplu de ion metalic este nichelul, a cărui clorură poate forma izomeri plan pătratici și tetraedrici [2765] sau se oxidează la gradul de oxidare 3 în prezența unor liganzi de stabilizare [2845].

Dacă octacoordinanța osmiului este numai sugerată pentru intermediarul complex $Cl(CO)[(C_6H_5)_3P]_3OsHD_2$ [3054], există alte structuri în care această octacoordinanță a fost stabilită. Iată cîteva exemple în care cationii alcalini, de calciu, de itriu și de protactiniu, se găsesc octacoordinați cu clor și oxigen :

$K[ZnCl_3] \cdot H_2O$ [417, 2935], $Cs_xUO_3Cl_x$: $x \approx 0{,}9$ [54], $Ca[PO_4]_3Cl$ [1970], $Y_3(OH)_5OCl_2$, [1615], $PaOCl_2$ [807].

În oxodiclorura de protactiniu(IV), pe lîngă coordinanța 8, protactiniul este hepta- și nonacoordinat (v. și p. 430).

Cloro-tris-oxinatul de toriu este dimer, prin punți de clor probabil : $[(oxin)_3Th(\mu\text{-}Cl)]_2$ [1008].

Se cunosc numeroși *aducți* ai clorurilor metalice în care octacoordinanța, deși nu e dovedită, pare plauzibilă. Astfel, clorurile de calciu și stronțiu formează octaammino-complecși $[M(NH_3)_8]Cl_2$: M = Ca, Sr [2443, 2511], metalul coordinînd azotul din NH_3 iar anionii fiind fixați în rețea prin legături de hidrogen, structură ce pare a fi plauzibilă pentru toți octaammino-complecșii cunoscuți (v. mai departe).

Clorura de calciu fixează patru moli de diacetamidă : $Ca[CH_3CONHCOCH_3]_4Cl_2$ [2662], iar clorura de bariu formează un aduct cu 7 moli de glicerină și 2 moli apă în care coordinanța este probabil mai mare de 8 [1201, 2960]. Clorurile de calciu, stronțiu și bariu formează aducți cu mulți aminoacizi [2330, 2331, 2332, 2333] (v. și p. 318, 322 și 326).

Triclorurile de lantanide formează aducți cu uree sau cu dimetilsulfoxid , probabil cu cationi coordinați astfel :

$\{Cl_2Ln[OC(NH_2)_2]_6\}Cl$: Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Ho [676]

$\{[(H_3C)_2SO]_4LnCl_2(\mu\text{-}Cl)\}_2$: Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd [2439]

Baza Schiff obținută din aldehida acidului piridin-2-carbonic și etilendiamină (L) formează aducți cu triclorurile de lantanide : $LnCl_3L$: Ln = lantanid, Y [849].

Ligandul fiind tetradentat este posibilă octacoordinanța prin cîte 2 Cl de punte, în dimeri. În soluție predomină speciile $[LnL_2]^{3\oplus}$ [849].

Clorurile de lantanide formează complecși cu dipiridil și cu 4,4′-dimetil-dipiridil, cum sînt cei de neodim [2803].

Printre clorurile de actinide, s-au preparat mulți aducți ai tetraclorurii de toriu și de uraniu. Astfel, lucrări mai vechi se referă la octahidratul tetraclorurii de toriu : $Th(H_2O)_8Cl_4$ [2540, 2541] și la aducți cu cîte 4 moli de metanol [390], etanol [390, 1406, 1476, 2540], 2-propanol [390],

Scanned with OKEN Scanner

n-butanol [390, 1406, 2540], acetofenonă [1476], benzofenonă [1476], aldehidă cinamică [2532]. S-au preparat şi aducţi cu cîte 2 moli de ligand, ca acetonă [1476, 2540], salicil-aldehidă [1476, 2540] şi alţii [1476, 2716] (v. şi p. 420). Cu uree s-au obţinut numeroşi aducţi atît de la tetraclorura de toriu [2061, 2062, 2063] cît şi de uraniu(IV) [1139]. Alte amide reacţionează cu aceste cloruri formînd aducţi cu cîte 4 moli, ca N-metil-acetamida [172] sau dimetil-acetamida [169, 171, 172, 173, 2463].

Acelaşi raport stoechiometric de 1 : 4 formează UCl_4 cu difenilformamidă şi ε-caprolactamă [847] sau cu ciclohexil-izonitril [1837]. Metilderivaţii ureei reacţionează similar, ca N,N'-dimetil-ureea sau trimetil-ureea, care dă un aduct analog şi cu tetraclorura de toriu [175].

Dimetil-sulfoxidul formează şi el aducţi în proporţii variabile, ca de pildă

$MCl_4n[OS(CH_3)_2]$: M = Th, U, Np, n = 3 sau 5 ; M = U, Np, n = 7 [168].

Tetraclorura de toriu (şi alte săruri ale lui) formează şi hidraţi ai aducţilor cu dimetil-sulfoxid [2059] dar cu difenil-sulfoxid s-a izolat aductul 1 : 4 anhidru [2618].

Tetraclorura de uraniu formează cîte un aduct cu 8 moli amoniac şi 6 moli hidrazină : $UCl_4.8NH_3$ [2718] şi $UCl_4.6N_2H_4$ [1523]. Aductul cu amoniac este la fel cu cel de toriu : $ThCl_4.8NH_3$ [1943].

Amoniacul reţinut în tetraclorura de uraniu este în cantităţi variabile, în funcţie de presiune ; la presiune ordinară raportul este de $UCl_4(NH_3)_{7,3-7,5}$ [284] iar la presiune ridicată este $UCl_4(NH_3)_{9-10}$ [284].

La încălzire ambii aducţi pierd NH_3 pînă cînd stoechiometria ajunge la $UCl_4(NH_3)_4$ [284], de unde se trage concluzia că $4NH_3$ sînt coordinaţi la uraniu, restul fiind reţinut în reţea prin legături de hidrogen.

Ciano-triclorura de uraniu(IV) formează un aduct cu 4 moli NH_3, $UCl_3CN(NH_3)_4$ [164].

Aducţi cu 4 moli de amină primară sînt :

$ThCl_4 \cdot 4RNH_2$: R = CH_3, C_6H_5 [1943, 2110], *n*-C_3H_7 [1523, 1943].

Acetonitrilul se fixează şi el în proporţie de 4 moli la tetracloruri : $MCl_4(NCCH_3)_4$: M = Th, U [169, 454], Pa [454, 460].

Fiind bidentată, 1,10-fenantrolina este reţinută în proporţie de 2 moli : $[opben]_2ThCl_4$ [979].

Se cunosc aducţi ai $ThCl_4$ cu baze Schiff [2204] (p. 423). Unele cloruri bazice de uraniu(IV) ar putea avea metalul octacoordinat [2717]. UCl_4 adţionează şi combinaţii carbonilice [2392], cum este 2-piridin-carboxaldehida :

$Cl_4U[2\text{-}OHC\text{-}py]_2$ [2716].

S-a izolat şi un aduct cu 1,2-bis-(difenil-fosfino)-etan :

$Cl_4U[(H_5C_6)_2PCH_2CH_2P(C_6H_5)_2]_2$ [2716].

Diclorura de uranil cunoaşte şi ea mulţi aducţi. Dintre aceştia, coordinare de bipiramidă hexagonală ar putea reveni aducţilor $M_2[UO_2Cl_4(H_2O)_2]$: M = K, Rb [2488], NH_4 [2297, 2488].

Dintre liganzii organici se coordinează la clorura de uranil unele cetone [2392], uree [1917], dimetil-uree [766] sau 1,10-fenantrolină [1919] (v. şi p. 449 şi u.).

Scanned with OKEN Scanner

Aducți ai tetraclorurilor din subgrupa IV B sînt cunoscuți și ei în număr mare. Dacă tetraclorura de titan(IV) formează un aduct cu picratul de titan(IV), $Ti[picrat]_4[TiCl_4]_4$ [1759], în care probabil nu întîlnim octacoordinanță, zirconiul și hafniul în schimb dau aducți asemănători și probabil octacoordinați. Astfel s-au preparat aducți cu amide [631] și esteri [2525] (v. și p. 487). Amoniac se reține în proporție de 8 moli ca și în cazul clorurii de toriu și uraniu $MCl_4.8NH_3$: M = Zr [1943, 2205], Hf [1448].

Aminele se adiționează în proporție de 4 moli, de exemplu :

$ZrCl_4\ 4\ RNH_2$: R = H, CH_3, C_2H_5, n-C_3H_7, C_6H_5 [1943]

Compușii heterociclici se fixează în proporție de cîte doi moli ca și bazele Schiff : MCl_4L_2 : M = (Ti) Zr, L = piridină [899], M = Zr, Hf, L = tetrahidrofuran, tetrahidrotiofen [607, 3214], M = Zr, Th, Sn, L = bază Schiff (p. 662) [2204].

Cu 8-hidroxichinolină se cunosc aducți și cu 8 moli, de exemplu $MCl_4[Hoxin]_8$: M = Zr, Hf, Th [1008].

S-au pus în evidență dicloro-tris-bipiridil-cationi ai zirconiului și hafniului : $[(dipy)_3MCl_2]^{2\oplus}$: M = Zr, Hf [619].

Tantalul(V) formează un aduct cu 3 moli amină la diamido-triclorură : $[TaCl_3(NHR)_2]3NH_2R$; unde R = CH_3, C_2H_5 [547].

Clorurile tetrakis-chelaților unor metale pentavalente probabil că nu au halogenul coordinat la generatorul de complex : $M[SSCN(C_2H_5)_2]_4Cl$: M = Nb, Ta, Pa [1300], PaT_4Cl [463].

Tetraclorura de molibden(IV) formează un aduct cu 4 moli de trifenil-arsinoxid $[(C_6H_5)_3AsO]_4MoCl_4$ [1381], iar hexaclorura de wolfram cu 2 moli de ester metil-, respectiv etil-salicilic dă compuși de substituție probabil octacoordinați :

$[ROOCC_6H_4O]_2WCl_4$: R = CH_3, C_2H_5 [1521].

Este interesant complexul diclorurii de mangan(II) cu tiouree și piridină formînd un neelectrolit, de compoziția :

$[py]_2MnCl_2[SC(NH_2)_2]_4$ [753]

Asemenea complecși se formează și cu derivați ai piridinei ca 4-metil-piridină și 4-vinil-piridină :

$[p\text{-}H_3C-C_5H_4N]_2MnCl_2[SC(NH_2)_2]_4$ [1222]

$[p\text{-}H_2C=CH-C_5H_4N]_2MnCl_2[SC(NH_2)_2]_4$ [1222]

Diclorura de nichel cu doi moli de fosfină formează un aduct în care generatorul de complex este tetracoordinat. În soluție benzenică există un echilibru între forma pătratică (61%) și tetraedrică (39%) iar în solid se izolează complexul tetraedric [2765].

În soluții diluate și solid există dovezi pentru existența ionului $[Ir(SO_3)_2Cl_4]^{5\ominus}$ [1737], în care iridiul este ori hexacoordinat (dacă SO_3 funcționează monodentat prin O sau S) ori octacoordinat (dacă SO_3 este legat chelatic prin 2 O din SO_3). Cloro-sulfito-anioni similari formează și platinul [1842].

Diclorura de platin(II) formează un aduct hexacoordinat cu *o*-fenilen-bis-(dimetil-arsina) [2883], ceea ce duce la concluzia că și platinul(IV)

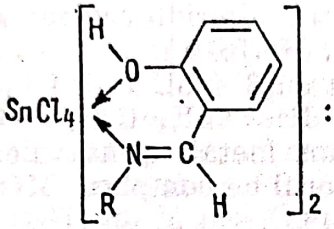
ar putea da complecşi octacoordinaţi ca cel amintit la p. 658 şi în aductul cu patru moli de metil-amină : $(CH_3NH_2)_4PCl_4$ [1509].

Dintre metalele seriilor *p* ale elementelor, clorura de taliu(I) formează un aduct cu tiouree (4 moli) ca şi CsCl, probabil tot de simetrie prismatică în jurul cationului $[(H_2N)_2CS]_4TlCl$ [354], iar taliul(III) formează cationul dicloro-hexaacetonitrilo-taliu(III). Bismutul(III) reacţionează la fel $[Cl_2M(N{\equiv}CCH_3)_6]$ $[SbCl_6]$: M = Tl, Bi [3326].

Tetraclorurile de germaniu şi staniu formează aducţi cu cîte 4 moli alanină [258, 958]. $GeCl_4$ dă aducţi chiar cu 6 moli [258] ca şi cu β-alanină [258]. S-a izolat un aduct al $SnCl_4$ cu 4 moli tirosină [958] şi cu 2 moli baze Schiff [2204]. Tetraclorura de plumb cu 4 moli de amoniac, de metil-, respectiv *n*-propil-amină, formează de asemenea aducţi izolabili :

$PbCl_4 \cdot 4RNH_2$: R = H, CH_3, $CH_3-CH_2-CH_2$ [1943]

Aducţi ai tetraclorurii de staniu — care s-au dovedit neelectroliţi — cu 2 moli de bază Schiff s-au izolat următorii



: R = p−C_6H_4 NH C_6H_5 şi p− C_6H_4 NN C_6H_5 [319]

Clorul, alături de un partener metalic poate forma numeroase sisteme în care e inclus într-o cuşcă. O trecere în revistă (cu 237 referinţe) a compuşilor de acest fel ai Nb, Ta, Mo, W şi Re o constituie lucrarea [668]. Cuşti metalice mai formează gadoliniul şi telurul : Gd_8Cl_{12} şi $Te_4[AlCl_4]_4$ [1813].

Cuştile de tip *cuban* [2184] sînt alcătuite din 4 Cl şi 4 atomi metalici dispuşi alternativ la vîrfurile unui cub (tetraedru tetrapiramidat). Asemenea compuşi, tetrameri moleculari, sînt :

$[Cl_2(CO)IrCl]_4$ şi $[Cl(CO)_2IrCl]_4$ [2184]; $[R_3PtCl]_4$: R = CH_3, C_2H_5 [3027] şi $[(Cl)(CH_2)_3PtCl]_4$ [318]; $[Cl_3TeCl]_4$ [511, 512].

O serie de complecşi de tip cuşcă formează clorul cu multe metale, în unităţi hexaatomice, octaedrice. Iată cîteva exemple :

$[Nb_6Cl_{12}]^{2\oplus}$ [437, 438, 444, 835, 962, 1082, 1399, 1515, 1851, 2257, 2495, 3056]

$[Nb_6Cl_{12}]^{3\oplus}$ [1399, 1630, 1851, 2854]

$[Nb_6Cl_{12}]^{4\oplus}$ [1399, 1851, 2852, 2856]

$[Ta_6Cl_{12}]^{2\oplus}$ [437, 835, 1082, 1399, 1515, 2495, 3056]

$[Ta_6Cl_{12}]^{3\oplus}$ [1399]

$[Ta_6Cl_{12}]^{4\oplus}$ [1399, 1463, 2852]

Pd_6Cl_{12} [2625]

Pt_6Cl_{12} [436, 1922, 2625]

$[Mo_6Cl_8]^{4\oplus}$ [226, 441, 442, 443, 444, 962,1082, 1371, 1755, 1923, 2144, 2145, 2531, 2622, 2747, 2748, 3054]

$[W_6Cl_8]^{4\oplus}$ [1357, 2508, 2622, 2624]

Scanned with OKEN Scanner

S-au putut obține ioni de tip cușcă cu atomi diferiți, ca de pildă : $[(Nb,Ta)_6Cl_{12}]^{2\oplus}$ [1515], $[Nb_6Cl_6Br_6]^{4\oplus}$ [2856] și $[Mo_6Cl_6Br_6]^{4\oplus}$ [2853].

Cuștile metalice hexaatomice octaedrice se înscriu în cîte un cub, la mijlocul muchiilor acestuia se situează 12 $Cl^{\ominus}$ iar la vîrfurile sale, 8 $Cl^{\ominus}$ (vezi și p. 498).

S-a semnalat că într-un compus de bariu cu anioni de $Cl^{\ominus}$ și de alumino-silicat se află inele octaatomice [2831].

Din cele cunoscute pînă în prezent se constată că clorul poate fi octacoordinat în cîteva structuri, dar cele mai frecvente sînt acelea în care funcționează ca ligand pentru cationi metalici octacoordinați, de cele mai felurite simetrii.

4.17.3. BROMUL

Valențe : 1, 3, 5, 7

35 Br

Coordinanțe : 1, 2, 3, 4, 6, 8

Deși lichid, bromul este asociat în molecule biatomice, cu atomi covalent-monocoordinați. Coordinanța față de alți vecini este variabilă și interacțiunile sînt relativ slabe, van der Waals.

Brom *coordinat cubic*, într-o rețea de tip *CsCl*, se întîlnește în bromura de cesiu și de taliu(I) : CsBr și TlBr [3156].

Dintre bromurile a căror structură cunoaște o simetrie *cubică* face parte și bromura cuproasă, CuBr [1680, 3156].

Chimia bromului este cuprinsă într-o lucrare editată de V. Gutmann (vezi de pildă [1223]).

Nu se cunoaște o rețea de tip CaF_2 pentru vreo dibromură însă există unele soluții solide, clorobromurile de stronțiu și de bariu, care adoptă această rețea între anumite limite de concentrație $SrCl_{2-x}Br_x$: $0<x<0{,}14$ și $Sr_{1-x}Ba_xCl_{2-y}Br_y$: $0{,}47<x<1$, $y = 2x$ [1018].

Aductul bromurii de cesiu cu 4 moli tiouree are structura analogilor cu ceilalți halogeni, fără coordinarea anionului la cationul metalic : $Cs[SC(NH_2)_2]_4Br.H_2O$ [352].

Dibromura de stronțiu $SrBr_2$ [889] și de europiu $EuBr_2$ [242, 889], izostructurale, sînt alcătuite din lanțuri de antiprisme de Br, golurile din ele fiind alternativ ocupate și neocupate, atomii de brom avînd coordinanțele 3 și 4 față de atomii metalici care au N.C. = 7 și 8 față de Br [889].

S-au recunoscut mai multe tribromuri ale unor lantanide și actinide, cu rețeaua *tribromurii de plutoniu* : MBr_3 : M = Nd, Sm, Np(β) [3274], Eu [2847], Pu, Am [126, 3274], Cm [126].

Tetrabromurile unor actinide sînt constituite din rețele de dodecaedri (probabil cu muchiile *m* comune, ca în rețeaua zirconului de pildă) : β-$ThBr_4$ [2619, 3175] și $PaBr_4$ [459, 461, 462].

Dibromura de taliu este în realitate tetrabromotalat(III) de taliu(I), $Tl^{I}[Tl^{III}Br_4]$ [1292], cu o structură similară cu a *zirconului* sau a *scheelitei*.

Tetrabromurile unor elemente tranziționale dau aducți dodecaedrici cu *o*-fenilen-bis-(dimetilarsina), întocmai ca și tetraclorurile (p. 657), în care ligandul chelatic, ocupă vîrfurile *A* iar bromul pe cele *B* ale dodecaedrului. Astfel de aducți sînt :

$[MBr_4(diars)_2]$: M = Ti [616, 622, 623, 624, 626], Zr, Hf [621, 622, 623, 624, 626], Nd [622, 626, 774]

$[ReBr_4(diars)_2]^{\oplus}$ [945, 946]

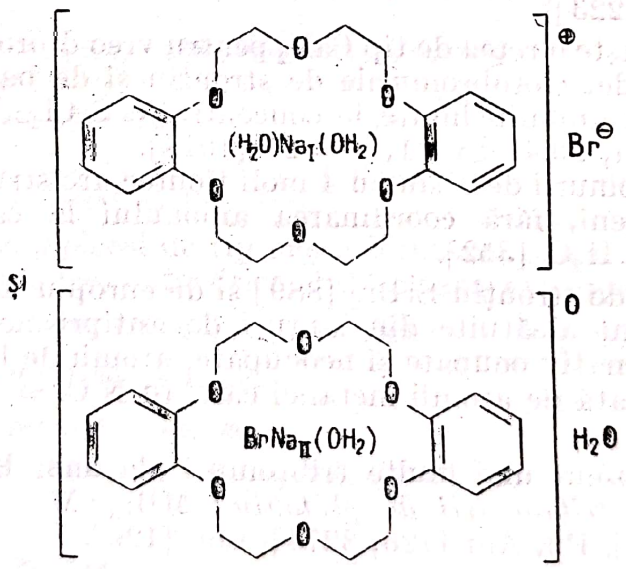
S-au preparat complecși similari ai tetraclorurilor de titan, vanadiu, niobiu și staniu cu ligandul *o*-fenilen-bis-[dietilarsină] [617, 774] și cu alți liganzi bidentați [618] (vezi p. 182). Un aduct similar formează cu tetrabromura de titan, *o*-fenilen-bis-[dimetil-fosfina] (difos) : $TiBr_4(difos)_2$ [625].

Unele oxobromuri de lantanide și de actinide au rețeaua de *PbFCl* : MOBr :M = La [197, 1950], Nd [1950, 3279], La-Lu, Y [1950], Ac, Pu [3279], Bk [651, 1015], Cf [1015, 1028].

Nitruro-bromura de toriu, ThNBr [1517, 1518], și de uraniu(IV), UNBr [1516], au aceeași structură.

Dintre elementele reprezentative oxobromura de bismut formează aceași rețea, BiOBr [197].

Coordinare de bipiramidă hexagonală plană s-a determinat în dihidratul bromurii de sodiu complexat cu dibenzo-18-corona-6 : $C_{20}H_{24}O_6NaBr.2H_2O$ [3026] în care există două specii cationice de sodiu. Na_I și Na_{II} cu o coordinare hexagonal plană cu 6 O din ligandul hexadenți pe direcția axială (polară) Na_I este coordinat cu $2H_2O$ iar Na_{II} cu H_2O și $Br^{\ominus}$, un al doilea $Br^{\ominus}$ fiind în rețea, legat prin legături de hidrogen :



Bromurile multor metale dau *aducți* în care octacoordinanța se poate presupune pe baza unor date indirecte. Unele din bromurile alcaline și de taliu(I) dau aducți cu 4 moli de tiouree în care coordinarea cationului este probabil după o prismă rombică :

$M[SC(NH_2)_2]_4Br$: M = K, Rb, Cs, Tl, NH_4 [354].

S-au izolat și aducți cu 4 moli de sarcosină (N-metil-glicină) și 4 moli de apă : $MBr(CH_3-NH-CH_2-COOH)_4(H_2O)_4$: M = K, Rb [2333].

Dintre bromurile elementelor alcalino-teroase unii aducți par a realiza coordinanța 8 :

$BaBr_2 8NH_3$ [2443, 2511], $CaBr_2[CH_2(NH_2)COOH]_2 \cdot 4H_2O$ [2330] și $BaBr_2(CH_3-NH-CH_2-COOH) \cdot 4H_2O$ [2333].

Diacetamida și N-metil-diacetamida funcționează bidentat, realizînd coordinanța 8 în următoarele bromuri :

$M[CH_3CONHCOCH_3]_4Br_2$: M = Ca, Sr, Ba [1069]

$Ca[CH_3CON(CH_3)COCH_3]_4Br_2$ [1069]

La elementele tranziționale se întîlnesc compuși avînd cu mare probabilitate structuri octacoordinate. Astfel, tribromurile de lantanide în acetonitril pot coordina pînă la 4 moli etilen-diamină în condiții total anhidre :

$[Ln(en)_4]Br_3$: Ln = La, Pr, Nd, Sm—Er, Yb [1000, 1001]

Hexabromo-complecșii unor actinide ar putea fi polimeri și astfel să realizeze coordinanța 8 : $[M(Br_6)^{\ominus}]_n$: M = Th, U, Np [449], Pa [459].

Tetrabromurile de toriu, protactiniu și uraniu au ca aducți cunoscuți următorii :

$ThBr_4[RNH_2]_4$: R = C_2H_5 [1943], C_6H_5 [1943, 3269]

$MBr_4[CH_3CN]_4$: M = Th [169, 454, 3269], U [169, 454], Pa [454, 460]

$MBr_4[CH_3CON(CH_3)_2]_4$: M = Th, U [169]

Alți aducți ai tetrabromurii de toriu cu diverse cantități molore de liganzi sînt cu apă [2540, 2541], etanol, *n*-propanol [2540], uree [2061, 2062, 2063], uree și apă [2063], ester etil-acetic [3269], dimetil-sulfoxid cu și fără apă [1449, 2059] (v. p. 421) ca și cu difenil-sulfoxid, care s-a dovedit a fi un neelectrolit deci cu mare probabilitate este octacoordinat : $ThBr_4[OS(C_6H_5)_2]_4$ [2618]. Tetrabromura de uraniu formează aducți cu uree și apă, difenil-formamidă sau ciclohexil-izonitril : $UBr_4[OC(NH_2)_2]_8$ [1139], $UBr_4[OC(NH_2)_2]_6(H_2O)_2$ [1139], $UBr_4[OCHN(C_6H_5)_2]_4$ [847] și $UBr_4[CNCH(CH_2)_5]_4$ [1837], iar bromura de uranil dihidratată adiționează 2 moli bromură de amoniu : $2NH_4Br.UO_2Br_2.2H_2O$ [2728].

Unii compuși organo-metalici pot fi considerați ca avînd metalul octacoordinat, în dibromo-π-bis-ciclopentadienil-M (M = Ti, Zr, Hf, V, Mo, W) [3226] (vezi p. 490).

Dintre aducții tetrabromurii de zirconiu se remarcă cu o probabilă octacoordinanță, următorii :

$ZrBr_4L_4$: L = NH_3, $C_2H_5NH_2$, $C_6H_5NH_2$ [1943], NHRR′ (de ex. : R = R′ = CH_3) [2394]

$ZrBr_4[py]_2$ [899]

MBr_4L_2 : L = tetrahidrofuran, tetrahidrotiofen, M = Zr [3214], Zr, Hf [607].

Se cunosc monobromuri ale unor tetrakis-chelați — cationici, în care bromul probabil nu este coordinat direct la generatorul de complex :

$M[SSCN(CH_2-CH_3)_2]_4Br$: M = Nb, Ta, Pa [1300] și PaT_4Br [463].

Scanned with OKEN Scanner

Wolframul(V) formează următorii cationi :

$[WBr_3(RNH_2)_5]^{2\oplus}$ [2398] și $[WBr_3(R_3N)_5]^{2\oplus}$: R = aril [2399].

Dibromura de mangan în metanol formează aducți cu tiouree și piridină sau derivați ai acesteia (ca și diclorura analoagă), aducți care sînt neelectroliți :

$[py]_2MnBr_2[SC(NH_2)_2]_4$ [753], $[p\text{-}H_3C-C_6H_4N]_2MnBr_2[SC(NH_2)_2]_4$ [1222], $[p\text{-}H_2C=CH-C_6H_4N]_2MnBr_2[SC(NH_2)_2]_4$ [1222].

Bromul poate contribui la alcătuirea unor structuri de tip cușcă, cu metale tranziționale, ca de pildă :

$\beta\text{-}Nb_3Br_8$ (v. p. 500) [2790]

$[Nb_6Br_{12}]^{n\oplus}$ n = 2 [437, 444, 835, 2257, 3056], n = 3 [1399], n = 4 [1399, 2852, 2853, 2856]

$[Ta_6Br_{12}]^{n\oplus}$: n = 2 [1082, 1399, 2855], n = 3 și 4 [1399, 2855], n = 4 [2852, 2853]

$[Mo_6Br_8]^{4\oplus}$ [441, 443, 1210, 1755, 2144, 2200, 2622, 2749]

$[W_6Br_8]^{4\oplus}$ [1357, 1710, 2622, 2623, 2624, 2626]

S-au preparat cuști similare cu 2 atomi de halogen diferiți, de pildă : $[Nb_6Cl_6Br_6]^{4\oplus}$ [2856].

Asemenea cuști cu halogeni micști s-au sintetizat și cu molibden [226, 1755, 2622] și cu wolfram [1357, 2622].

O lucrare de ansamblu despre compușii de acest tip (cu 237 referințe) generați de Nb, Ta, Mo, W și Re este [668].

Gruparea metalică ce se constituie din trei atomi, formează un triunghi iar din 6 atomi, octaedru. Atomii de brom în număr de 12 se situează la mijlocul muchiilor cubului circumscris octaedrului, iar dacă sînt 8, ei ocupă vîrfurile acestui cub. Dacă există cloro-bromo-complecși, clorul este cel care ocupă pozițiile din cușca cubică [2747, 2748] (vezi și p. 498).

Este interesant de semnalat structura tetrahidratului acidului bromhidric la — 180°C : $HBr.4H_2O$ [1833] rețeaua căruia constă din ionii $H_7O_3^+$, $H_9O_4^+$, $2Br^-$ și H_2O.

Bromul nu cunoaște multe structuri în care octacoordinanța lui să fie tipică. Ca și clorul contribuie la coordinanța 8 a metalelor în cele mai felurite combinații. Numărul compușilor de brom pentru care s-a determinat structura este mult mai mic decît al compușilor clorului.

4.17.4. IODUL

Valențe : 1, 3, 5, 7

53 I

Coordinanțe : 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8

Acest element fiind constituit din molecule biatomice, coordinanța în stare gazoasă este unu. În solid coordinanța devine 1 + 2, întrucît axele moleculelor biatomice se situează aproximativ perpendicular unele pe altele.

O vedere de ansamblu asupra compușilor coordinativi ai iodului există în *Chimia halogenilor* editată de V. Gutmann [1223].

Scanned with OKEN Scanner

Unele ioduri alcaline conțin *iodul octacoordinat cubic*, în rețele de tip *CsCl*, ale unor forme polimorfe anumite. Astfel, iodura de cesiu, CsI [3156], și de taliu(I) roșie, TlI [152, 3156], au această rețea.

Iodura de rubidiu, RbI [3175], este constituită în această rețea la presiuni mari (peste 5000 kg/cm²).

Iodurile de cupru(I), CuI [3156], și de argint, AgI [1680, 3156], au o structură cubică similară.

Iod octacoordinat (probabil dodecaedric prin muchiile *m*) există în tetranitrato-iodatul(III) de tetrametilamoniu : $[N(CH_3)_4][I(NO_3)_4]$ [1836].

Coordinanța 8 și-o asumă iodul în iodații de sodiu, de ceriu(IV), plutoniu și zirconiu (cu 3+5 atomi de oxigen) :

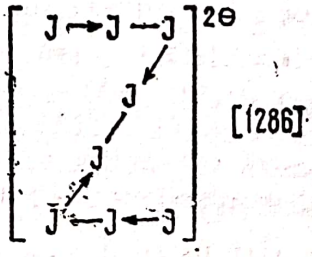
$NaIO_3$ [1080], $M(IO_3)_4$: M = Ce, Pu [730], Zr [1719] și $Ce(IO_3)_4 \cdot H_2O$ [1416, 1417]

În acești iodați coordinanța iodului este descrisă ca *antiprismatică mult deformată sau ca prismă trigonală+2*.

În iodura de fosfoniu iodul este coordinat de 4+4 atomi de hidrogen : PH_4I [2729].

Coordinanță *dodecaedrică—1* i se atribuie heptafluorurii de iod, IF_7 [495, 497], în care două vîrfuri *A*, adiacente, ale dodecaedrului se găsesc contopite pe axa *c*. Această structură definește altfel pe cea de bipiramidă pentagonală pentru care pledează alți autori [10, 1812, 2991]. Este posibil ca și în acest caz să avem de a face cu o structură *nerigidă* care se schimbă după condiții.

Interesantă este structura octaiodurii de dicesiu în care anionul $I_8^{2\ominus}$ este format prin coordinarea la 3 molecule de I_2, dispuse în formă de Z, a doi anioni de iodură (săgețile indică sensul coordinării)



[1286]

Se cunosc numeroase structuri în care iodul asigură coordinanța 8 partenerilor în rețea. Tetraiodura de toriu, ThI_4 [460, 2976, 3297], și de protactiniu, PaI_4 [460], sînt formate din straturi de *antiprisme* deformate (v. p. 412). Aceeași coordinare este atribuită și cationului diiodo-hexaacvoerbiu(III) prin analogie cu cloro-anionul respectiv $[(H_2O)_6ErI_2]^{\oplus}$ [392].

Structura de tip *PbFCl*, cu coordinare *antiprismatică+1*, o au unele oxoioduri de lantanide și actinide : MOI : M = La [197, 1950], Sm, Eu, Tm, Yb [1950], Pu [3279], Bk [651, 1015], Cf [1015, 1028], iar oxoiodura de bismut, BiOI [197], și nitruro-iodura de toriu, ThNI [1517, 1518], și de uraniu, UNI [1516], au aceeași structură.

Rețeaua *tribromurii de plutoniu*, în care există coordinare *prismatic trigonală+2*, revine unor ioduri de lantanide și actinide :

MI_3 : M = La, Pu [124, 126, 3274], Ce [126, 2847], Pr [124, 2847], Nd [124, 126, 2847], U, Np, Am [3274].

Iodura de cesiu cristalizează cu 4 moli de tiouree în care numai sulful se coordinează la Cs după o prismă rombică [352].

Coordinarea *dodecaedrică* cu iod este posibilă în tetraiodura de taliu într-o rețea probabil de tip $Th_3P_4 : Tl_3I_4$ [1688].

Complecși chelatici dodecaedrici formează tetraiodura de niobiu cu *o*-fenilen-bis-[dialchil-arsina] (diars), ligand care chelatizează după muchiile *a* ale dodecaedrului (v. p. 182). $NbI_4(diars)_2$ [622, 623, 774]. Unele diioduri π-ciclopentadienilice ale cîtorva metale tranziționale se pot considera octacoordinate [977, 3226].

Un număr mare de *aducți* formează iodurile metalice. Dintre acestea revine octacoordinanță probabil unor ioni în compuși cum sînt :

$KI(CH_3-NH-CH_2-COOH)_4(H_2O)_4$ [2333] și $CaI_2 \cdot 8H_2O$ [1201, 2960].

În astfel de aducți iodul nu este probabil să fie coordinat la cation așa cum s-a dovedit la alți aducți cum sînt :

$MI[SC(NH_2)_2]_4$: M = K, Rb, Cs, Tl [354] și $I_2Ca[CH_3CONHCOCH_3]_4$ [1069].

Tioureea conține sulful bicoordinat față de metal care are astfel 8 S ca vecini după o *prismă rombică* deformată.

Aducții unor tetraioduri de actinide pledează pentru octacoordinanță, cum sînt cei obținuți cu uree de la tetraiodurile de toriu [2062, 2063] și uraniu [1139] ca de pildă :

$ThI_4[OC(NH_2)_2]_6(H_2O)_2$, $ThI_4[OC(NH_2)_2]_8$ [2063] și $UI_4[OC(NH_2)_2]_8$ [1139].

S-au preparat aducți ai cloro-iodurilor de uraniu(IV) ca de exemplu : $UCl_3I[OC(NH_2)_2]_8$ [1139], $UCl_2I_2[OC(CH_3)N(CH_3)_2]_5$ și $UClI_3[OC(CH_3)N(CH_3)_2]_5$ [171].

Se mai cunosc următorii alți aducți similari :

$MI_4[OC(CH_3)N(CH_3)_2]_4$: M = Th, U [171]

$ThI_4[OS(CH_3)_2]_m(H_2O)_n$ [2059]

$ThI_2[OS(C_6H_5)_2]_6I_2$ [2618]

$MI_4[CNCH(CH_2)_5]_4$: M = Th, U [1837]

$MI_4[NCCH_3]_4$: M = Th [170, 454], Pa [460]

Unele poliioduri ale protactiniului ar putea fi cu metalul octacoordinat [459].

Un complex al diiodurii de molibden(II) cu 6 moli izonitril este heptacoordinat *trigonal prismatic+1* și nu octacoordinat, căci un atom de iod este fixat în rețea $[Mo(C=N-R)_6I]I$ [1760] dar în dimerii următori probabil că metalul este octacoordinat : $[LM(CO)_3I(\mu\text{-}I)]_2$: L = dipy, ophen, M = Mo, W [252].

Ca și alți halogeni, iodul generează structură de tip *cușcă* (vezi [668] cu 237 referințe). Așa sînt :

$[Ag_4I_6]^{2\ominus}$ [1852], $[Ta_6I_{12}]^{2\oplus}$ [225], $[Nb_6I_8]^{?\oplus}$ [2791], $[Mo_6I_8]^{4\oplus}$ [226, 1755, 2622, 2749], $[W_6I_8]^{4\oplus}$ [1357, 2622, 2675].

Dacă există clor în compoziția substanței, alături de iod, clorul ocupă vîrfurile cubului circumscris [2747, 2748]. Cușca Ag_4I_6 nu se știe ce formă are (probabil ca P_4O_6 ?).

Scanned with OKEN Scanner

Probabil că tetramerul $[(CH_3)_2(CO)IrI]_4$ [2184] este de tip cuban (sau tetraedru-tetrapiramidat).

Iodul este elementul la care se întîlnește octacoordinanța în mai multe variante decît la cei doi halogeni mai ușori. Structuri în care iodul generează octacoordinanța altor atomi sînt cunoscute în număr mai mic decît pentru halogenii inferiori.

4.17.5. ASTATINIUL

Valențe: 1, 3, 5, 7, ?
85 At
Coordinanțe: 1, 2, 3, 4, 6, 8 (12)?

Pînă în prezent compușii de astatiniu nu au fost descriși structural, astfel că se pot bănui numai unele structuri octacoordinate, cum ar fi astatinura de cesiu, de tip *CsCl*, CsAt.

4.18. GRUPA VIII A SAU 0

4.18.1. HELIUL

Valență: 0
2 He
Coordinanțe: **0**, 8, 12

Deși heliul în stare solidă este hexagonal compact, cu 12 vecini, în lichid coordinanța scade mult devenind aproximativ 7, în medie, așa cum a rezultat dintr-un studiu de difracție a razelor X în heliu-3 lichid. Coordinanța 8 este deci și ea probabilă în heliu-4 lichid.

Au apărut mai multe lucrări în ultimul timp care se ocupă cu He solid în care *octacoordinanța cubică*, într-o rețea cubică cu interior centrat, s-a găsit experimental [1114, 1115, 1623, 1707, 2990]. Ambii izotopi stabili ai heliului în stare solidă pot avea rețeaua cubică cu interior centrat [1623, 3198] așa cum o dovedește și difracția cu neutroni neelastică [3198].

Heliul ca și neonul și chiar argonul încă nu cunosc compuși chimici așa cum există pentru gazele inerte mai grele. Problema coordinanței la gazele inerte ușoare rămîne constant plasată la nivelul forțelor van der Waals.

4.18.2. XENONUL

Valențe: 0, 2, 4, 6, 8
54 Xe
Coordinanțe: **0**, 2, (3), 4, 6, 8, 12

Dintre compușii chimici ai gazelor nobile, cei ai xenonului cunosc numărul cel mai mare și structura acestora este cunoscută în cea mai mare măsură.

Cel mai simplu compus octacoordinat al xenonului ar fi octafluorura, pe care unii autori pretind că au obținut-o: XeF_8 [2286, 2812, 2813].

Scanned with OKEN Scanner

Cum însă nici în cazul osmiului octafluorura nu este acceptată ca existentă, sînt păreri după care un astfel de compus este exclus să se poată obține [1603].

Coordinanța 8 nu pare să fie compatibilă cu gradul de oxidare 8, astfel că, chiar dacă pot exista astfel de compuși, ei sînt foarte instabili.

La acest grad de oxidare se cunosc *perxenați* alcalini hidratați, cu xenon probabil coordinat octaedric, ca în sărurile :

$M_4XeO_6 \cdot nH_2O$: M = Na, n = 6, 8 [3298], M = K, n = 9 [3299].

Pentru sarea de potasiu s-a stabilit că 3 K au numărul de coordinație 8 iar fiecare al patrulea cation de potasiu este cu 9 atomi de oxigen și anume

	K_I	K_{II}	K_{III}	K_{IV}
O din H_2O	6	6	7	7
O din anion	2	2	1	2
Total N.C. =	8	8	8	9

Se cunoaște și o sare de bariu a acidului perxenic.

La gradul de oxidare 6, xenonul formează fluoro-complecși de o stabilitate excepțională, cum sînt sărurile, stabile pînă la 400°C :

$Rb_2[XeF_8]$ și $Cs_2[XeF_8]$ [2285, 2286].

S-a reușit și prepararea octafluoro-xenatului de nitrozil : $(NO)_2[XeF_8]$ [2075, 2318], anionul $(XeF_8)^{2\ominus}$ fiind antiprismatic [2318], ca și a oxo-heptafluoro-xenatului de tripotasiu și de trirubidiu :

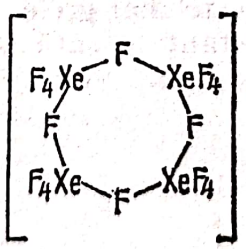
$K_3[XeOF_7]$ și $Rb_3[XeOF_7]$ [2722].

Hexafluorura de xenon formează aducți cu unele fluoruri ale metalelor tetravalente din grupa IV A, cum sînt cele de germaniu și staniu. În acești aducți este posibil ca gazul nobil să fie octacoordinat. Astfel de aducți sînt

$GeF_4 \cdot nXeF_6$: n = 4, 2 și 1 [2415] și $SnF_4 \cdot 4XeF_6$ [2414].

Tetrafluorura de siliciu nu reacționează în aceste condiții [2415].

Structura cristalină a hexafluorurii de xenon constă din tetrameri cationici de $[XeF_5^{\oplus}]_4$ și $4F^{\ominus}$, tetramerii formînd inele octaatomice :



[498]

Din cele cunoscute pînă acum reiese că xenonul își asumă coordinanța 8 la gradul de oxidare 6, în mulți dintre complecșii săi. Fără îndoială că și vecinii direcți din grupă, kriptonul și mai ales radonul pot forma complecși similari. Cei de kripton se prevăd încă a fi mai instabili, iar cei de radon nu s-au putut obține din cauza indisponibilității acestui gaz inert în cantități relativ mari.

CAPITOLUL 5

OCTACOORDINANȚA UNOR ELEMENTE LA GRADUL DE OXIDARE 0

În această categorie de substanțe pot fi incluse elementele metalice cu o rețea cubică cu interior centrat, unele faze intermetalice în care există mici diferențe de electronegativitate pe care le neglijăm și compușii chimici.

Dacă numărul de coordinație 8 este relativ mare pentru complecși în care ionul central funcționează ca acceptor, pentru metale el este relativ mic. În rețelele metalice frecventă este coordinanța 12 în care atomii funcționează donor și acceptor în măsură egală.

În aliaje, adesea N.C. = 12 este depășit [1664], astfel că se cunosc de pildă aliaje de litiu în care acest metal are coordinanța 16 [2981] sau de lantan în care N.C. = 24 revine lantanului [3306]. Sînt relativ rare structurile aliajelor cu coordinanțe mici, cum este aceea a bismutului cu nichel și paladiu în care Bi are N.C. = 7 [3311]. Din cele peste 80 de metale cunoscute, numai 13 au o structură cu atomii octacoordinați în tipul de rețea cubică cu interior centrat, iar alte 15 adoptă această structură numai în unele forme ale alotropilor lor, după cum se observă din tabelul 32. Tipice sînt alotropiile fierului [3184] și ale unor actinide [1926, 3177].

Numeroase elemente adoptă după topire o coordinanță medie 8 [537, 544, 964, 965] micșorîndu-și coordinanța 12 din starea solidă. La alte elemente în schimb, cu coordinanță mică, presiunea este aceea care poate mări numărul de vecini. Astfel, diamantul supus la presiuni mari trece într-o stare metalică în care s-a dovedit trecerea coordinanței de la 4 la 6 [1762].

Scanned with OKEN Scanner

TABELUL 32

SISTEMUL PERIODIC AL ELEMENTELOR CU FAZE INTERMETALICE DE TIP CsCl sau [NaTl]

În căsuțe figurează elementele partenere
☒ Metale cu rețea cubică centrată intern
Ln = Lantanid
Simboluri subliniate înseamnă polimorfism

	I A	II A	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII			I B	II B	III A	IV A	V A	VI A	VII A	VIII A = 0
1	1 H																	2 He
2	3 Li ☒ Al Mg [Zn Ga Cd In] Pd Ag Hg Tl	4 Be ☒ Co Ni Cu											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na ☒ [In Tl]	12 Mg Li Ag Sr Sc Hg Y La Ln Tl											13 Al Li Sc, Fe, Co, Ni Ce Sm Au	14 Si Y	15 P	16 S	17 Cl Cs Tl	18 Ar
4	19 K ☒	20 Ca ☒ Hg, Tl	21 Sc ☒ Mg Al Co Ni Cu Zn Ru Rh Pd Ag Pt Au	22 Ti ☒ Fe Co Ni Ru Tc Os	23 V ☒ Fe Mn Ru Os	24 Cr ☒	25 Mn ☒ V	26 Fe ☒ Al Ti V Co	27 Co Be Al Sc Ti Fe Zr Hf	28 Ni Be, Al Sc, Ti, In Au	29 Cu Be Sc Zn Y Pd Ln	30 Zn [Li] Sc Cu Ag Y Au La Ln	31 Ga [Li]	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br Rb Cs Tl	36 Kr
5	37 Rb ☒ Br I	38 Sr ☒ Mg Tl Hg	39 Y ☒ Mg Si Cu Zn Rh Ag Cd Au In	40 Zr ☒ Co Ru Rh Os	41 Nb ☒ Ru	42 Mo ☒	49 Tc Ti Ta	44 Ru Sc Ti V Zr Nb Hf	45 Rh Sc Y Zr Ln Hf	46 Pd Li Sc Cu	47 Ag Mg Li Sc Zn Y Cd La Ln Hg	48 Cd [Li] Y Ag Ln Au	49 In [Li] [Na] Y Ni La Ln	50 Sn	51 Sb Tl	52 Te Th	53 I Rb Cs Tl	54 Xe
6	55 Cs ☒ Cl Br I	56 Ba ☒ Zn Hg	57 La* ☒ Mg Zn Ag In Tl	72 Hf ☒ Co Ru Rh Os	73 Ta ☒ Tc	74 W ☒	75 Re	76 Os Ti V Zr Hf	77 Ir	78 Pt Sc	79 Au Al Ni, Zn Sc Cd Ln	80 Hg Li Mg Ca Sr Ag Ba Ln	81 Tl ☒ Cl Li Br [Na] Mg I Ca La Sb Sr Ln Bi	82 Pb	83 Bi Tl	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	89 Ac**															

* 6	58 Ce Al Ag	59 Pr Mg Ag In Au	60 Nd Mg Ag Zn Au Tl	61 Pm	62 Sm Mg, Al Cu Zn Rh Ag Cd Au	63 Eu ☒ Cu, Zn Cd Hg Tl	64 Gd Mg Cu, Zn Rh Ag Cd Au Hg	65 Tb Mg Cu Zn Rh Ag Cd Au Hg Tl	66 Dy Mg Cu Zn Ag Cd Au Hg	67 Ho Mg Cu Zn Ag Cd In Au Hg Tl	68 Er Mg Cu Zn Rh Ag Cd In Au Hg Tl	69 Tm Mg Cu Zn Ru Rh Ag Cd In Pd Au Hg Tl	70 Yb Zn Ag Cd In Au Hg Tl	71 Lu Mg Cu Zn Ru Rh Ag Cd Pd Au Hg
** 7	90 Th Te	91 Pa ☒	92 U	93 Np ☒	94 Pu ☒	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lw	

LEGENDA

12 Mg
Li Ag
Sr Sc Hg
Y
La Ln Tl

Aliaje de tip CsCl ale magneziului polimorf: LiMg, MgSc, MgSr, MgY, MgAg, MgLa, MgLn, MgHg și MgTl (Ln fiind lantanidul în a cărui căsuță se află simbolul Mg: Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm și Lu)

48 Cd
[Li]
Y Ag
Ln Au

Aliaje de tip CsCl ale cadmiului: CdY, CdAg, CdLn = CdSm – CdLu; aliajul de tip NaTl al cadmiului: CdLi
Literatura este citată la elementele respective

Scanned with OKEN Scanner

5.1. FAZE INTERMETALICE (ALIAJE)

Cea mai frecventă formă de octacoordinare a două metale aliate în raport atomic 1 : 1 este cea *CsCl* [3210]. După cum rezultă din tabelul 32, lantanidele dau cu metalele subgrupei I B și II B cele mai multe astfel de aliaje [563, 564, 565, 864, 1205, 1414, 1706, 2092]. Multe lantanide formează același tip de rețea cu magneziu, indiu sau taliu [563, 1666, 1706, 2091, 2092], ca și unele metale tranziționale între ele [818, 858, 1668, 1689, 1889]. Rețea de *CsCl* formează și unele metale din grupele principale — cu elemente de tranziție — ca: litiul [157, 3179], beriliul [3175] și magneziul [2658], aluminiul [1098, 1303, 2514, 2575, 2658, 3178, 3181] și indiul [199, 1303], sau siliciul [2658] și staniul [1303].

Se cunosc și cîteva aliaje între elementele grupelor principale [3179, 3183]. Aceste combinații binare asemănătoare nu au structură de CsCl [1261, 1986].

În film subțire AuAl este de tip *CsCl* [5] ca și aliajul MnV de compoziție atomică aprox. 1 : 1 [1687].

Se cunosc aliaje ternare cu rețea de tip CsCl ordonat, de tip Cu_2MnAl (p. 130), și dezordonat, numit de tip CsCl-ternar (p. 131).

O rețea puțin modificată a structurii de CsCl este aceea a aliajului NaTl (v. p. 130) care este proprie cîtorva aliaje binare [3179], după cum rezultă și din tabelul 32. O structură cubică ceva mai dezordonată, de același tip, este proprie aliajelor (v. și tabelul 12):

M_3Al : M = Fe [494, 2287, 3178, 3318], Cu [494, 1888, 2287]

M_3Si : M = Fe [2287, 3164], Mn [3164]

Cu_3Ga : [1888] și Cu_5Sn [2287]

Rețeaua de tip Fe_3Al sau Cu_3Al este de tip NaCl în care golurile tetraedrice sînt și ele total ocupate ca și în rețeaua CaF_2. Rezultă o suprastructură de rețea ca în figura 250 [494] (v. și p. 127, 128), rețea ce-i revine și aliajului: Li_3Bi [2287, 3318], precum și altora (p. 130).

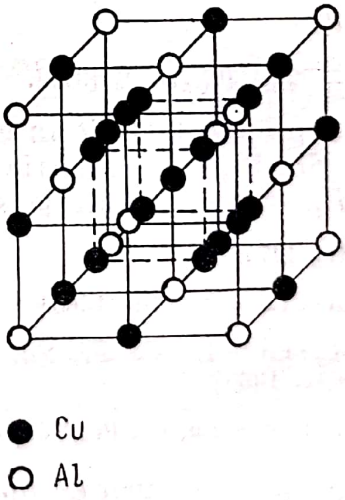


Fig. 250. — Rețeaua de tip Fe_3Al, respectiv Cu_3Al [1890].

În disiliciura de stronțiu: $SrSi_2$ [1475, 1667], stronțiul are aceeași coordinare cubică (dar deformată) ca și cesiul în CsCl, dar cei 6 vecini mai depărtați dispuși octaedric în CsCl sînt ioni de cesiu pe cînd în disiliciură sînt de siliciu, astfel că N.C. este de 8+6 atomi de siliciu în jurul

Scanned with OKEN Scanner

celui de stronțiu : $Sr[Si_8Si_6]$. Disiliciura de molibden este înrudită cu rețeaua cubică cu interior centrat (p. 135). Aliajele care adoptă această rețea sînt trecute în tabelul 8.

Rețeaua de tip CaF_2 o adoptă aliajul platinei și aurului cu aluminiul și alte metale :

PtM_2 : M = Al [882, 1890, 3181], Ga, Sn [1890] și AuM_2 : M = Al [1888, 3181], Ga, In [1890].

Aceeași rețea o au $CoSi_2$, $IrSn_2$, $MgPu_2$ [1890] și $FeSi_2$ [852] și altele (p. 134), iar cea de *anti-*CaF_2, aliajele magneziului cu elementele grupei IV A : Mg_2E : E = Si, Ge, Sn, Pb [3164], As [1480] și altele [1480].

Aliaje de tip Cr_3Si (tabelul 23) formează mai ales vanadiul, niobiul și tantalul [1094, 2360].

Coordinare *antiprismatică* au unele metale tranziționale din seria 3*d* în rețele antiprismatice ale unor metale reprezentative ale blocului de elemente *p*, ca de pildă :

MSb_2 : M = Ti, V [833] ; MSn_2 : M = Mn, Co [833] ; CuM_2 : M = Al [3181] Ga [893] și altele (tabelul 19, p. 158).

O rețea înrudită cu coordinare *antiprismatică+1* (vezi și p. 158) îi revine cobaltului, rodiului și iridiului, în : M_2Al_9 : M = Co [3181], Rh, Ir [883].

Molibdenul este anturat antiprismatic în unele din aliajele sale, cum sînt : Mo_3Sb_7 [1486] și Mo_3CoSi [1097].

Aliajele în care carbonul și borul sînt coordinați antiprismatic sînt date la p. 159.

Se cunosc și soluții solide cu această structură și anume :

$(Fe,Cr)_{23}C_6$ [1010, 1212]

$Fe_{23}(C,B)_6$ [377]

$(Fe,Cr)_{23}(C,B)_6$ [377]

ca de pildă

$(Fe_{0.74}Cr_{0.24})_{23}(C_{0.5}B_{0.5})_6$ [377].

S-au preparat aliaje în care atomii unor metale din blocul *p*, ca de pildă Ge, Sb, Bi, au o simetrie *dodecaedrică* de coordinare în rețeaua de tip *anti-*Th_3P_4. Astfel de aliaje sînt :

La_4Rh_3 [2797]

Ln_4Ge_3 : Ln = La, Pr [1360]

Ln_4Sb_3 : Ln = La, Ce, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy [1042, 1360], Y, Sm [1042], Ho [1360] Yb [349, 1042, 1360]

Ln_4Bi_3 : Ln = La, Ce, Pr, Nd, Gd [1042, 1360], Sm, Eu, Yb [1042], Tb [1360].

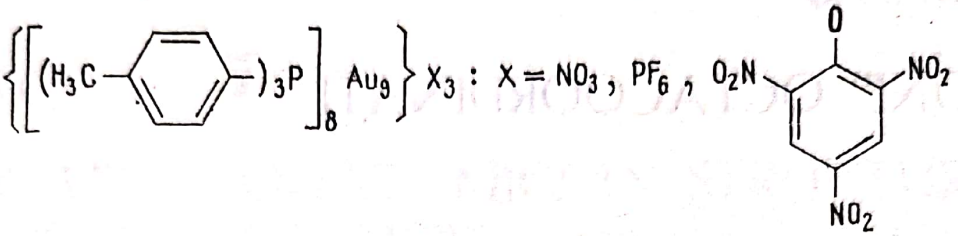
Rețeaua arseniurii de nichel, NiAs, conține atomii de nichel coordinați octaedric, de 6As, dar mai există în apropiere, coaxial, și 2 vecini Ni așa că se poate atribui nichelului coordinanța *2+6*. Există multe rețele de acest tip, iar un exemplu îl constituie aliajul rodiu-bismut, RhBi [3182], cu rodiu octacoordinat cu 6 Bi și alți 2 Rh.

Scanned with OKEN Scanner

Coordinanţa 8 revine unor metale în structuri mai complicate, cum sînt gadoliniul, galiul, germaniul sau titanul în aliajele următoare :

Gd_5Si_4 [1419], V_2Ga_5 [2466], $Ho_{11}Ge_{10}$ [2819] şi $TiPt_8$ [2342].

Este interesant de semnalat că în ultimul timp s-au sintetizat complecşi de aur în care mai mulţi atomi metalici se constituie într-o anturare ca în reţeaua metalică. Astfel, în complecşii



[257]

există un atom de aur central coordinat aproape perfect cubic. Se cunosc şi alţi compuşi similari de aur (v. de pildă [34, 2259]). Asemenea substanţe conţin caracteristici comune atît aliajelor cît şi complecşilor.

5.2. COMPUŞI AI UNOR ELEMENTE LA GRADUL DE OXIDARE 0

În afară de aliaje se cunosc cîteva tipuri de *compuşi chimici* în care unele metale sînt conţinute la gradul de oxidare 0 şi la coordinanţa 8. Astfel hexadeca-carbonilul de hexarodiu : $Rh_6(CO)_{16}$ [693] conţine Rh_6 octaedric în care toţi atomii metalului sînt coordinaţi la cîte 4 vecini Rh din octaedru şi cîte 4 CO ; doi terminali şi cîte 2 pe feţele alternative ale octaedrului. Fiecare Rh are deci 8 vecini ca şi Pu în $PuBr_3$ (v. şi p. 541).

Liganzi cu azot formează mulţi compuşi octacoordinaţi ai unor metale, în mediu anhidru şi fără oxigen. Încă de multă vreme se cunoaşte octaammino-calciul(0), $Ca(NH_3)_8$, care conţine metalul probabil octacoordinat.

Dintre liganzii bidentaţi α,α'-dipiridilul s-a dovedit a fi un bun ligand formînd tetrakis-chelaţi cu metalele bi- şi trivalente ca de pildă :

$M[dipy]_4$: M = Ca [1315], Ba [1314, 1315], La [1318], Ce, Nd [1322], U [1320] şi şi $Y[dipy]_{3,94}$ [1317].

Un alt tip de compuşi sînt :

$U[dipy]_4Li[tetrahidrofuran]_{3,5}$ [1323]

$M[dipy]_4Na_4[tetrahidrofuran]_8$: M = U, Th [1323]

Dintre compuşii de tip cuşcă se poate considera cu grad de oxidare foarte aproape de zero cel care se formează din bismut metalic topit într-un amestec de $BiCl_3$ şi $AlCl_3$, $Bi_4[AlCl_4]$ [687, 688], care conţine unităţi $Bi_9^{5\oplus}$ de formă antiprismatică.

Compuşi în care întîlnim octacoordinanţă la gradul de oxidare 0 sînt bogaţi în electroni. Stabilitatea lor relativă se poate explica pe baza interacţiunilor donor-acceptor pe simetrii diferite. Este probabil că metalul funcţionează aproximativ σ-acceptor şi π-donor, iar ligandul invers, întocmai ca şi în cazul coordinanţei 4 sau 6.

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL 6

„ANIONI" OCTACOORDINAȚI

Există relativ puține structuri în care elementele electronegative să dispună în rețea pentru atomii lor de coordinanță 8. Cele mai numeroase se încadrează mai de grabă în categoria compușilor intermetalici.

Fluorura nu cunoaște coordinanța 8, dar ceilalți halogeni formează rețele de tip *CsCl:* CsCl, TlCl, CsBr, TlBr, CsI, TlI.

În condiții forțate și halogenurile de Rb au această structură. Halogenurile de amoniu și iodura de fosfoniu, PH_4I [2729], dispun de rețele de tip *CsCl*.

Siliciura de cupru, CuSi [1889], și cea de itriu, YSi [2658], sînt cu aceeași rețea.

Simetria de tip *anti-*CaF_2 o îmbracă unii compuși ionici ca de pildă :

M_2O : M = Li, Na, K, Rb ; M_2S : M = Li, Na, K, Rb, Cu^I ;

M_2Se : M = Li, Na, K, Cu^I ; M_2Te : M = Li, Na, K [3160] ; Ir_2P [1890] ;

Be_2C [701, 1890, 3163] ; Mg_2Si [3164].

Carbonul și borul cunosc cîțiva compuși intermetalici în care atomii lor sînt coordinați *antiprismatic-pătratic* (v. p. 159) :

$Cr_{23}C_6$, $Mn_{23}C_6$, $Fe_{21}Mo_2C_6$, $Fe_{21}W_2C_6$, $Co_{21}W_2C_6$ [3212], Fe_3W_3C [3213], $Co_{21}V_2B_6$ [2863].

Anioni octacoordinați în rețele mai complicate se întîlnesc în compușii

V_3S [2723], Pd_4S și Pd_4Se [1195], K_3VS_4 [272], Hf_3P_2 [1834], Nb_7P_4 [2574], Mo_3P [2723].

Din aceste puține exemple reiese faptul că elementele electronegative, care-și concentrează norul electronic periferic mai mult asupra atomilor lor în rețea, avînd deci sarcini parțiale negative numai arareori se coordinează cu 8 vecini ai atomilor parteneri.

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL 7

LIGANZI POLIATOMICI ÎN STRUCTURI OCTACOORDINATE. LIGANZI ANORGANICI

Elementele metaloidice care asigură coordinanța 8 altor atomi sînt tratate în partea a III-a. În această parte se trec în revistă liganzii poliatomici, molecule sau atomi, care conferă octacoordinanță de diverse simetrii, tratîndu-se întîi liganzii „anorganici" și apoi cei „organici".

Cei mai mulți liganzi anorganici sînt oxo-complecși — anioni ai acizilor oxigenați — și se trec în revistă după capacitatea de coordinare, deci după tăria legăturilor realizate, în sensul invers grupelor sistemului periodic, începînd cu grupa halogenilor în care oxoanionii dau legăturile cele mai slabe.

7.1. GRUPA VII A

7.1.1. PERCLORATUL, $ClO_4^{\ominus}$

Acidul percloric se numără printre acizii cei mai tari, baza sa conjugată, anionul $ClO_4^{\ominus}$, funcționează ca ligand în complecși numai în structuri rare.

Perclorații anhidri sînt cei în care oxigenul anionului este coordinat direct la metal. Legăturile sînt atît de slabe încît la temperaturi de 200—300°C anionul capătă rotație liberă în sărurile alcaline [966].

	$NaClO_4$	$KClO_4$	$RbClO_4$	$CsClO_4$
N.C. ale M la temp. joasă	8	12	12	12
Temp. de tranziție	309°	~300°	279°	213°
N.C. la temp. înaltă	cubic cu rotație liberă pentru $ClO_4^{\ominus}$			

Perclorații hidratați însă coordinează apa de hidratare, ca de pildă în sărurile $Ca(ClO_4)_2 \cdot 4H_2O$ și $Sr(ClO_4)_2 \cdot 4H_2O$ [3227], $Ba(ClO_4)_2 \cdot 8H_2O$. [ophen] [2024].

Chiar cristalele hidraţilor acidului percloric sînt săruri de hidroniu, ca de pildă $[H_3O]^{\oplus}[ClO_4]^{\ominus}$ sau $[H_5O_2]^{\oplus}[ClO_4]^{\ominus}$ [2195], în care se stabilesc legături de hidrogen slabe între ioni, legături care se regăsesc şi în reţelele complecşilor în care anionul $ClO_4^{\ominus}$ nu se coordinează la metale. Astfel, perclorații unor metale alcaline şi alcalino-teroase coordinează diverse amide în jurul cationului metalic [817, 1069] ca şi perclorații lantanidelor [2047], numărul liganzilor monodentaţi fixaţi la cation fiind egal cu numărul de coordinaţie al metalului, fără ca percloratul să concureze la coordinare. Aceeaşi situaţie se remarcă la formarea complecşilor cu dimetil-sulfoxid [1697].

Perclorații metalelor trivalente coordinează cîte 6 moli de ligand [2942], lantanidele uşoare 8 şi 7, iar cele grele 6 moli de dimetil-sulfoxid [1696], regulă ce se regăseşte şi pentru dimetil-acetamidă ca ligand [2047].

Perclorații lantanidelor coordinează etilendiamină pînă la 4 moli, o altă dovadă că anionul $ClO_4^{\ominus}$ nu concurează la coordinare [834].

S-au preparat o mulţime de complecşi cu tiouree ai percloraților unor elemente alcaline şi de taliu(I) ca şi de Pb(II) [353, 354, 3074] în care percloratul nu este coordinat la metale.

Un complex al triclorurii de crom cu etilendiamină şi acid percloric a fost izolat printre alţi compuşi, de către A. Werner, dar el nu şi-a publicat notele în care a folosit o formulare pentru crom octacoordinat $H[CrCl_3ClO_4en_2]$ [1545, 3196] care azi se cunoaşte a fi hexacoordinat, cu formularea corectă următoare : $[CrCl_3en.enH]ClO_4$.

Prin urmare nici în acest compus $ClO_4^{\ominus}$ nu se leagă la metal. Nici în percloratul de uranil cu 6 moli uree nu se leagă acest anion direct de ionul uranilic [766]. Este probabil că şi în alţi perclorați : de bariu, plumb(II), zirconiu, toriu şi uranil, octacoordinanţa acestor elemente să fie asigurată de alţi liganzi decît anionul $ClO_4^{\ominus}$ [1853, 1867, 2329].

Există cîţiva compuşi în care nu există certitudine în ce priveşte coordinarea, ca $M(ClO_4)_2 4H_2O$: M = Ca, Sr [3227], $M(ClO_4)_2\{OP[N(CH_3)_2]_3\}_4$: M = Mg, Ca, Ba, Mn [817].

Octacoordinanţa metalului se poate atinge fie prin funcţionarea ligandului bidentat de punte, fie numai monodentat şi percloratul bidentat.

Aceeaşi ambiguitate există în ce priveşte unele specii complexe cu esteri butilici ai acizilor fosforici [2419, 2753, 2756].

Există evidenţă experimentală pentru complecşi cu perclorat ai metalelor. Astfel titanul şi uranilul se pare că sînt coordinaţi cu $ClO_4^{\ominus}$ care funcţionează bidentat, $Ti(ClO_4)_4$ [762], $[UO_2(ClO_4)_3]^{\ominus}$ [3062].

Se cunosc aducţi ai percloratului de uranil cu esteri *n*-butilici ai acizilor orto-fosforic, butil-fosfonic şi dibutil-fosfinic :

$$(H_2O)_2UO_2(ClO_4)_2[OP(OCH_2-CH_2-CH_2-CH_3)_3]_2 \quad [2753, 2756]$$

prin extracţie liganzii coordinaţi la percloratul de uranil fiind

$$H_3C-CH_2-CH_2-CH_2-P(O)[OCH_2-CH_2-CH_2-CH_3]_2 \text{ şi}$$

$$(CH_3-CH_2-CH_2-CH_2)_2P(O)(OCH_2-CH_2-CH_2-CH_3) \quad [2419].$$

Complecşi micşti formează percloratul de nichel cu liganzi ce conţin azot. Cu etilendiamina se cunosc două forme ale substanţei $M(en)_2(ClO_4)_2$ [926], una portocalie care nu conţine $ClO_4^{\ominus}$ coordinat la Ni şi alta albastră cu $ClO_4^{\ominus}$ bidentat. Dacă etilendiamina este metilată (ca metil- şi N,N'-dimetil-derivaţii) complexează percloratul monodentat, iar dacă metilarea este avansată (N,N,N'-trimetil-derivatul respectiv) percloratul se coordinează bidentat la Ni:

$$(ClO_4)_2Ni[CH_3NH-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2]_2 \quad [2277].$$

Dacă percloratului de nichel i se adaugă 1,10-fenantrolină, 2,2'-bipiridil sau 8-amino-chinolină rezultă compuşi cu 2 moli de ligand în care şi $ClO_4^{\ominus}$ se leagă de Ni [1266].

În sinteze de acest fel se evită soluţiile apoase care nu permit izolarea de compuşi în care percloratul să fie coordinat, acest ligand avînd o donicitate mai mică decît apa [1224].

Deosebit de interesantă este posibilitatea preparării tetrapercloratoboratului de cesiu, $Cs[B(ClO_4)_4]$ [2561], care se prezintă ca un solid higroscopic — instabil în timp — pentru care spectrele IR arată că legăturile B—O sînt slabe.

Din exemplele cunoscute se poate conchide că percloratul se coordinează la metal în sărurile anhidre şi în complecşii în care ligandul partener nu este prea bazic, prea nucleofil.

7.1.2. PERBROMATUL, $BrO_4^{\ominus}$

Structura perbromatului de potasiu, $KBrO_4$ [2777], este similară cu perclorații alcalini şi cu aceea a sulfatului de bariu.

7.1.3. IODATUL, $IO_3^{\ominus}$

Faptul că acidul iodic se polimerizează cu uşurinţă în dimeri, trimeri şi chiar polimeri superiori $[HIO_3]_n$ [1802] denotă că tendinţa de complexare a anionului $IO_3^{\ominus}$ este mare (are bazicitate mare). În tetraiodatul de zirconiu, $Zr(IO_3)_4$ [1719], atît zirconiul cît şi iodul au coordinanţa 8. Iodului îi revin 3 + 5 vecini O, în formă aproximativ antiprismatică a structurii în straturi a acestui compus. Sărurile analoage de ceriu(IV) şi de plutoniu(IV) formează aceeaşi reţea: $Ce(IO_3)_4$ şi $Pu(IO_3)_4$ [730]. Aceeaşi simetrie o are monohidratul tetraiodatului de ceriu: $Ce(IO_3)_4H_2O$ [1416, 1417].

Probabil că sărurile de toriu şi uraniu(IV) sînt constituite la fel $Th(IO_3)_4$ [2905], $U(IO_3)_4$ şi $U(IO_3)_42HIO_3$ [1806] ca şi complecşii cu mangan(III) şi (IV): $[Mn^{III}(IO_3)_4]^{\ominus}$, $[Mn^{IV}O(OH)(IO_3)_4]^{3\ominus}$ [3124].

Octacoordinanţa unor lantanide este de asemenea probabilă în iodaţii hidrataţi $Ln(IO_3)_32H_2O$: Ln = La, Ce(III) [378, 2491].

Iodatul este probabil coordinat similar la uranil ca şi azotatul, asigurînd un aranjament de bipiramidă hexagonală în sărurile $UO_2(IO_3)_22H_2O$ [105] şi $K[UO_2(IO_3)_3]3H_2O$ [106].

7.1.4. PERIODATUL, $IO_4^{\ominus}$

Structura unor periodaţi alcalini de tip scheelită, este de mult cunoscută : MIO_4 : M = Na [231, 1293, 1394, 1522, 2785, 2915], K [1394, 2785, 2915], Rb [1394], Cs [812].

Sarea de cesiu este puţin diferită de reţelele tetragonale ale omologilor inferiori tetragonali, ca fiind ortorombică.

Este interesantă acţiunea hidroxidului de potasiu concentrat asupra periodatului de potasiu, care duce la formarea unui compus de compoziţie $2KIO_4\ 2KOH.\ 8H_2O$ în care doi anioni periodat sînt legaţi prin două punţi hidroxilice

$$\left[O_4I\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}IO_4\right]^{4\ominus} \qquad [950]$$

iar cationii de potasiu sînt octacoordinaţi cu oxigenul din apă şi din anionul dimer.

După cum rezultă din cele arătate, oxoanionii halogenurilor asigură coordinanţa 8 în relativ puţine substanţe.

7.2. GRUPA VI A

7.2.1. HIDROXILUL, $OH^{\ominus}$

Se disting în reţele complecşi formaţi cu participarea exclusivă a ionilor $OH^{\ominus}$, sau cu participarea şi a altor liganzi, rezultînd acvo-hidroxo-complecşi, oxohidroxo-complecşi sau hidroxo-complecşi cu anioni ai acizilor, numite „săruri bazice".

Comportarea ionului hidroxil ca ligand este tratată într-o monografie (cu 216 referinţe) [198].

În unele reţele cu anioni $OH^{\ominus}$, se constată că aceştia au o simetrie perfect sferică ca şi cum ar fi monoatomici. Energia conţinută în reţea la temperatura ordinară este suficient de mare pentru a permite anionului $OH^{\ominus}$ o rotaţie liberă, sferosimetrică. Se înţelege că o astfel de rotaţie exclude posibilitatea stabilirii de legături de hidrogen. Hidroxizii alcalini în forma lor α, de tip NaCl, sînt exemple tipice pentru grupe $OH^{\ominus}$ „libere" neimplicate în legături de hidrogen.

Hidroxidul de litiu, cu o structură aparte, în straturi, conţine cationul coordinat tetraedric de 4 $OH^{\ominus}$ iar anionii sînt coordinaţi de cîte 4 $Li^{\oplus}$ şi de 4 $OH^{\ominus}$ de la stratul vecin realizînd un anturaj *antiprismatic*, cum se poate deduce din figura 251.

Alţi hidroxizi, cum este tetramerul hidroxidului de zirconiu (forma α) [3292] sau de toriu [2393], conţin probabil metalul octacoordinat dar nu există date certe privitoare la compoziţia exactă a acestora.

Scanned with OKEN Scanner

Hidroxidul de praseodim considerat cu coordinanţă 9 pentru atomii de Pr (prismă trigonală+3) se pare că poate exista într-o reţea defectă de CaF_2 în care 25% din poziţiile anionice sînt neocupate.

Hidroxo-complecşi tetraedrici (exceptînd $Sb(OH)_4^{\ominus}$ de geometrie pseudobipiramidal-trigonală din cauza perechii de electroni nepartici-panţi) [1171] şi octaedrici sînt cunoscuţi în număr mare.

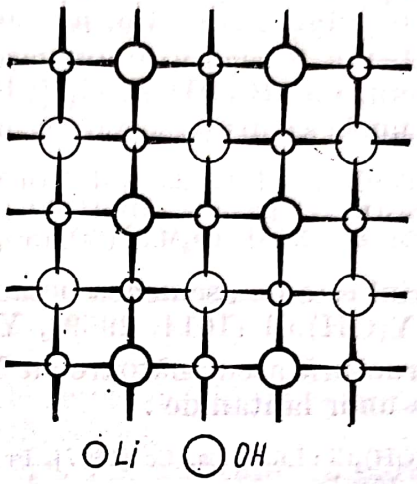


Fig. 251. — O porţiune de reţea din cristalul LiOH. Cercurile mici reprezintă atomii de Li în planul hîrtiei iar cercurile mari figurează grupele OH deasupra şi dedesubtul atomilor de Li [3173].

În ultimul timp s-a reuşit prepararea unui octahidroxo-ferat(III) de pentasodiu, $Na_5[Fe(OH)_8]$ [2659], care este singurul exemplu cunoscut cu 8 grupe OH coordinate la un cation trivalent. Cationii bivalenţi din grupa II A pot alcătui hidroxo-complecşi cu cationi trivalenţi într-o reţea (defectă) de granaţi în care poziţiile tetraedrice rămîn neocupate. Un exemplu tipic este bis-(hexahidroxo-aluminatul) tricalcic, $Ca_3[Al(OH)_6]_2$ [404, 655, 677], formulat oxidic, $_3CaO.\ Al_2O_3.\ 6H_2O$ [3151], a cărui reţea de tip granat se redă corect astfel : $Ca_3Al_2(\square)_3(OH)_{12}$ [996, 2697]. S-a sintetizat şi compusul analog deuterat pentru clarificarea structurii prin difracţie cu neutroni şi raze röntgen : $Ca_3Al_2(\square)_3(OD)_{12}$ [996, 2360].

Pe lîngă perechea Ca—Al, formează reţeaua de acest tip şi alte perechi de hidroxizi ca de pildă :

Ca—Fe [677], Sr—Al, Sr—Ga, Sr—Fe, Sr—Cr, Ca—Cr [2697] Sr—Yb, Sr—Lu [1443], Ba—Al [29, 1101].

Există structuri similare cu anioni tetraedrici alături de hidroxil, ca de pildă :

$Ca_3Al_2SiO_4(OH)_8$	[2360]
$Sr_3Yb_2GeO_4(OH)_8$	[1443]
$Ca_3Al_2(SiO_4)_2(OH)_4$	[2220, 2360, 2915]
$Ca_3Fe_2(SiO_4)_2(OH)_4$	[1646]
$Ca_3[Mn_{1,5}Al_{0,5}](SiO_4)_2(OH)_4$	[138]

Există posibilitatea unor substituţii izomorfe nestoechiometrice [1850] ca de exemplu :

$Ca_3Al_2(SiO_4)_{2.16}(OH)_{3.36}$ $(3{,}36 = 4 \cdot 0{,}84)$	[655]
$Ca_3Fe_2(SiO_4)_{1,15}(OH)_{7,4}$ $(7{,}4 = 4 \cdot 1{,}85)$	[654]

Scanned with OKEN Scanner

$Ca_3Al_2(GeO_4)_{1,2}(OH)_{7,2}$ (7,2 = 4 · 1,8) [653]

$Ca_3Al_2(GeO_4)_{2,2}(OH)_{3,2}$ (3,2 = 4 · 0,8) [653]

$Sr_3Yb_2(GeO_4)_{0,2}(OH)_{11,2}$ (0,8/4 = 0,2) [1443]

Tetrahidroxo-boratul formează rețele diferite, cu coordinanță 4 la Li în compusul $Li[B(OH)_4]$ [1358] dar cu coordinanță 8 la Ca, Sr și Ba: $M[B(OH)_4]_2nH_2O$, M = Ca, n = 0 [2217, 3309, 3310], Ca, n = 2 [2219], Sr, n = 0 [1657, 2218], Ba, n = 0 [1656, 1657].

Rețeaua *zirconului* o are sarea dublă arseniato-tetrahidroxo-boratul de dicalciu, $Ca_2[B(OH)_4]AsO_4$ [2104].

În unele săruri bazice îi revine plumbului și calciului coordinanța 8:

$Pb_3Cu(OH)_4Cl_2$ [523, 2555], $Pb_2(OH)[VO_4]$, $PbFe_2(AsO_4)_2(OH)_2$ [967], $PbMn(OH)VO_4$, $PbCu(OH)AsO_4$ [2923], $Pb(Cu,Zn)(OH)VO_4$ [2428, 2923], $CaB(OH)SiO_4$ [2279], $CaM(OH)AsO_4$: M = Mg, Cu, Zn [2923], $Ca_3Mn^{IV}(CO_3)(SO_4)(OH)_6 12H_2O$ [1167, 1168], $CaAl_2(F,OH)_8$ [1169].

Itriul este de asemenea octacoordinat în compușii $Mn_2Y(OH)_4[AsO_4]$ [2081], $Y(OH)_2Cl$ [1614, 2959], $Y_3Cl_2O(OH)_5$ [1615].

Structură asemănătoare cu $Y(OH)_2Cl$, de tip $PuBr_3$, au și hidroxo-clorurile unor lantanide:

$Ln(OH)_2Cl$: Ln = La, Ce [1607], Pr [1607, 1613], Nd [1607], Sm [1607, 1613, 2959], Gd [1607, 1613].

Oxo-hidroxo-coordinare îi revine hidroxidului de uranil, forma α, $UO_2(OH)_2$ [279, 280, 2962] în care uraniul este anturat după o bipiramidă hexagonală încreștită, într-o structură stratificată (v. p. 448).

Oxo-hidroxo-anioni formează borul care asigură coordinanța 8 potasiului [683, 684] și calciului [1693, 2569, 2738]; telurul [1776] și iodul [950] care includ potasiul octacoordinat în rețele cu apă de cristalizare. Siliciul formează de asemenea oxo-hidroxo-anioni coordinînd sodiul cu 8 atomi de oxigen [1422].

Cationi octacoordinați cu molecule de apă și anioni hidroxil se cunosc în multe structuri. Astfel sînt monohidrații hidroxizilor de stronțiu, bariu și europiu și un sulfat bazic de calciu și aluminiu în care se realizează o coordinare de tip $PuBr_3$ (v. p. 315):

$M(OH)_2H_2O$: M = Ca [156, 206], Eu(II) [206]; $Ca_6[Al(OH)_6]_2(SO_4)_3 26H_2O$ [715, 2078, 2079].

Hidroxo-acvocomplecși tetrameri și *antiprismatici* formează zirconiul și hafniul în multe săruri hidratate $[Zr_4(OH)_8(OH_2)_{16}]^{8\oplus}$ [140, 633, 1082, 1648, 1860, 2116, 2117, 2243] cum sînt clorura și bromura de „zirconil" și de „hafnil", ca și percloratul, octahidratați [2440]. Formularea acestor săruri ca oxocationi este depășită. Este bine stabilit că toate sărurile bazice de zirconiu nu conțin grupul $ZrO^{2\oplus}$ [630, 1262]. Totuși unii autori atribuie unele spectre IR acestui grup, respectiv admit formule cu oxocationi [1782, 2409, 2957, 3272, 3292, 3293].

O problemă asemănătoare încă nelămurită este aceea a structurii unor ciano-hidroxo-complecși de Mo, W și Re care au fost formulați cu metal octacoordinat [285, 286, 288, 483, 603, 663, 664, 665, 669, 1118, 1188, 1302, 1381, 1455, 1458, 2012, 2013, 2037, 2487, 2730, 3268]. Pe baza unor spectre, pentru acești tetraciano-tetrahidroxo-complec ș

Scanned with OKEN Scanner

unii autori consideră corectă formularea lor ca dioxo-tetraciano-complecşi octaedrici [1797, 1798]. Această coordinanţă s-a confirmat şi cu raze X [107, 1188].

Lanţuri de *antiprisme* se realizează în următoarele săruri bazice:

$M(OH)_2SO_4$: M = Zr [140, 3216, 3217], Th [140, 1082, 1824], U [140, 1082, 1825], $Th(OH)_2SeO_4$ [140], $Th(OH)_2CrO_4H_2O$ [140, 1829, 1831, 1832].

Astfel de săruri bazice sînt discutate într-un articol de sinteză [1830].

Simetria *dodecaedrică* există pentru zirconiu în sărurile

$Zr(OH)_2(NO_3)_2(H_2O)_4$ [3216] şi $Zr_2(OH)_2(SO_4)_3(H_2O)_4$ [3217].

Caracteristic sărurilor bazice în general este existenţa punţilor dihidroxilice între generatorii de complecşi (cu legături tricentrice). Dimerii ce rezultă pentru zirconiu prin asemenea punţi s-au găsit şi în carbonaţii bazici următori:

$(NH_4)_6[Zr_2(OH)_2(CO_3)_6]3H_2O$ [1155]

$K_6[Zr_2(OH)_2(CO_3)_6]6H_2O$ [1154, 3091]

Anionul hidroxil participă în unele reţele de tip *piroclor* la coordinanţa 8 a unor cationi [1849, 2222, 2915, 3308].

Cîteva structuri de tip *cuşcă*, $Mo_6Cl_8^{4\oplus}$, sînt alcătuite cu participarea anionului $OH^{\ominus}$

$E_6^{II}O_4(OH)_4$: E = Sn, Pb [1384], $[Pb_6^{II}(OH)_8]^{4\oplus}$ [1924], $Ce_6^{IV}(OH)_4(SO_4)_6$ şi $U_6^{IV}O_4(OH)_4(SO_4)_6$ [140, 1082, 1826].

La halogeno-complecşii cationici ai molibdenului anionul $OH^{\ominus}$ se coordinează pe normala feţelor cubice ale complexului [442, 2747, 2748, 2749]. În cuşca propriu-zisă se introduc cel mult 2 OH [226].

O cuşcă de alt tip (Pt_6Cl_{12}) formează bismutul $[Bi_6(OH)_{12}]^{6\oplus}$ [1922, 1923, 1924, 1925], iar cuşti cu 4 atomi metalici sînt:

$[Bi_4(OH)_4O_3]^{2\oplus}$ [2411], $[Pb_4(OH)_4]^{4\oplus}$ [1924, 1925], $[Th_4O_4]^{8\oplus}$ sau $[Th_4(OH)_8]^{8\oplus}$ [2620].

Cuşti de tip *cuban* (tetraedru tetrapiramidat) cu participarea ionilor OH formează hidroxidul de trimetil-platin şi compuşi hidroxi-carbonilo-molibdenici, tetrameri:

$[(CH_3)_3Pt(OH)]_4$ [1347, 2572], $Cs_4[Mo(CO)_3(OH)]_4$ [1704],
$[R-C_6H_4-N=N-Mo(CO)_2(OH)]_4$, unde R = *o*-Cl, *p*-Cl, *o*-Br, *p*-Br, *c*-OCH_3 [1704].

O cuşcă tetraedrică realizată din 4 octaedri $Al(OH)_6$ există în sarea α-$Ba_2[Al_4(OH)_{16}]$ [1101].

Inele octaatomice cu participarea anionului $OH^{\ominus}$ formează cromul(III) [194, 991], aurul(III) [1100, 3006] şi galiul [3006].

Inele octaatomice anionice formează ionul $OH^{\ominus}$ în structuri mai complexe [2831].

S-au realizat o mulţime de lucrări preparative asupra sărurilor bazice. Printre acestea, cele de Mn(IV) [3124] sau Fe(III) [2125] de pildă, conţin probabil cationii din reţea, hexacoordinaţi. Sărurile bazice ale elementelor din perioadele mai mari ar putea avea structuri de coordinanţă mai mare, printre care şi 8. Astfel de săruri bazice se cunosc de la unele lantanide [2751], zirconiu [340, 1154, 1428, 2410, 3294], niobiu şi tantal [800],

Scanned with OKEN Scanner

platin [908], toriu [294, 1229, 1496, 1549, 2069, 2541, 3327, 3328], protactiniu [2096], uraniu(IV) [1136, 1137, 2527, 2717, 2718, 3246], uranil(II) [586, 1919, 2861] şi plutoniu(IV) [3246].

Dintre cele arătate reiese faptul că anionul hidroxid intervine exclusiv în puţine structuri octacoordinate. Cu atît mai multe substanţe se cunosc în care acest anion însoţeşte pe alţii, completînd adesea coordinanţa cationilor la 8.

7.2.2. APA, H_2O

Moleculele de apă pot fi reţinute în reţea prin coordinarea la cationii metalici, deci funcţionînd ca liganzi sau, prin legături de hidrogen, la anionii substanţei . De cele mai multe ori sărurile hidratate conţin apa coordinată atît la cationi cît şi la anioni. În ce priveşte tăria legăturilor celor două tipuri, putem avea o primă indicaţie din modul de comportare la încălzire.

Din sulfatul de cupru pentahidratat, de pildă, se pierd mai întîi 4 molecule de apă, acelea coordinate la cation, ceea ce denotă că cea de a cincia moleculă de apă, legată numai prin legături de hidrogen, este fixată mai puternic.

Dimpotrivă, din unele cloruri hidratate, cum sînt cele de magneziu, aluminiu sau fier(III), încălzirea produce o deprotonare a moleculelor de apă coordinate şi degajare de HCl volatil. Alteori apa reţinută slab prin legături de hidrogen în structuri afînate, prin îndepărtarea ei din reţea nu produce nici o modificare a simetriei reţelei respective. Exemplele cunoscute sînt cele ale reţelelor de tip piroclor [150, 521, 1198, 2090, 2222] sau ale zeoliţilor [2467, 2806, 2964, 2966, 2967, 3158, 3169] din care apa se poate pierde şi redobîndi fără nici o schimbare a parametrilor reţelei cristaline. Se cunosc săruri în care o parte din moleculele de apă sînt fixate ca în zeoliţi, ca de pildă în oxalatul de calciu hidratat cu 2—2,5 moli de apă,

$$Ca(C_2O_4)(2 + x)H_2O : x \leqslant 0{,}5 \quad [2884].$$

Cantitatea x de apă conţinută este cea de natură „zeolitică". Oxigenul din oxalat şi cele $2H_2O$, asigură coordinanţa 8 pentru Ca.

Pierderea parţială şi reversibilă de apă se poate face fără modificarea reţelei şi dintr-un compus bine definit. Din gips, de pildă, se poate îndepărta 75% din apă fără modificarea reţelei, cînd se formează ipsosul, procesul fiind reversibil. Reorganizarea reţelei are loc numai la deshidratare completă. Ca şi ipsosul, α-$2CaSO_4 \cdot H_2O$ [2133], cristalizează unii sulfaţi dubli de sodiu şi lantanid : $NaLn(SO_4)_2 \cdot H_2O$: Ln = La, Pr, Nd, Eu, Y [2133].

În cele ce urmează se trec în revistă participarea apei şi alcătuirea unor reţele cu particule octacoordinate, pe baza datelor structurale existente. Unele analogii de compoziţie permit să presupunem analogii de structură.

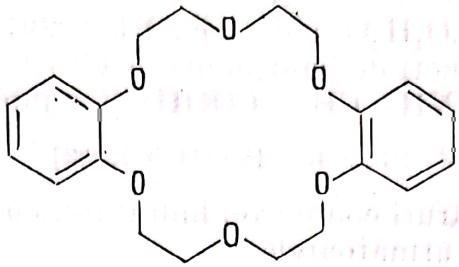
Dintre cationi, protonul ocupă un loc aparte. În reţele el este ataşat la molecule de apă, una sau mai multe [1453, 1686, 1833, 2195] sau este coordinat la cîte doi anioni [2955, 3037].

Cîte 8 molecule de apă se coordinează la unele metale ale grupelor I A şi II A ca şi la unele lantanide. La sodiu se cunosc structuri în care

acesta este coordinat cu 9 molecule de apă (prismă trigonală+3) ca în decahidraţii carbonatului şi sulfatului de sodiu. Coordinanţa 8 revine probabil, sodiului în peroxidul octahidratat (prin analogie cu peroxizii din grupa II A) : $Na_2O_2 \cdot 8H_2O$ [976].

Se cunoaşte structura unui fosfat complex de sodiu cu multă apă de constituţie în care se găseşte şi sodiu octacoordinat [327].

Polieterii ciclici de tipul dibenzo-18-coronei-6



complexează potasiul în formă hexagonal-plană iar pe direcţia axială se coordinează 2 moli de apă [509, 3024] cu bromura ca ion partener. Complexul analog de sodiu [3026] este coordinativ înrudit cu cel de potasiu cu deosebirea că se disting Na_I şi Na_{II} : Na_I are $2H_2O$ pe direcţia axială pe cînd Na_{II} , 1Br şi $1H_2O$ [3026].

Unii perxenaţi hidrataţi ar putea conţine de asemenea sodiu octacoordinat

$Na_4XeO_6 : nH_2O$: n = 6 şi 8 [3298]

Perxenatul de potasiu nonahidratat a cărui structură se cunoaşte, conţine din cei patru ioni de K, trei cu coordinanţa 8 şi unul cu N.C. = = 9 :

$K_4XeO_6 \cdot 9H_2O$ [3299]

	K_I	K_{II}	K_{III}	K_{IV}
O din apă	6	6	7	7
O din anion	2	2	1	2
Total N.C.	8	8	8	9

Anionii unor elemente vecine cu xenonul, ca dimeri, dau săruri hidratate de potasiu cu coordinanţă 8 : $K_4[I_2O_8(OH)_2] \cdot 8H_2O$ [950]; $K_4[Te_2O_6(OH)_4]7{,}3H_2O$ [1776]. Diteluratul conţine şi potasiu heptacoordinat.

Monohidratul sulfatului dublu de potasiu şi calciu conţine ionii de $K^{\oplus}$ coordinaţi cu 8 O la vîrfurile unui cub foarte neregulat căruia îi lipseşte unul din vîrfuri şi e centrat pe o faţă (Ca are N.C. = 9) : $K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$ [686].

Potasiul este anturat foarte neregulat şi în carbonatul cu 1,5 moli de apă, $2K_2CO_3 \cdot 3H_2O$ [1407].

Octacoordinanţă s-a determinat pentru potasiu şi în hidraţii unor oxalaţi şi boraţi :

$K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ [595], $CuK_2(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ [3086, 3087], $KMg_2HB_{12}O_{16}(OH)_{10} \cdot 4H_2O$ [683, 684], $KB_5O_6(OH)_4 \cdot 2H_2O$ [3289], $K_2B_5O_8(OH) \cdot 2H_2O$ [1902].

În tricloro-zincatul de potasiu dihidratat apa se coordinează 1 mol la zinc asigurîndu-i simetria tetraedrică împreună cu cei 3 Cl, iar K coordinează şi el 1 H_2O şi încă 7 Cl, $KZnCl_3 \cdot 2H_2O$ [413, 2935].

Scanned with OKEN Scanner

Este interesant de remarcat că în timp ce în heptamolibdatul hidratat, potasiul coordinează oxigenul anionului și al apei $K_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ [1054], în monohidratul dioxo-tetrafluoro-molibdatului, potasiul este anturat numai de 8F : $K_2[MoO_2F_4] \cdot H_2O$ [1166].

Înrudirea potasiului cu rubidiul reiese din izomorfismul stabilit pentru monohidratul oxalatului în care cationul este coordinat *dodecaedric* deformat $MC_2O_4 \cdot H_2O$: M = K, Rb [2290].

Aceeași simetrie de octacoordinare o are și în aductul cu apă oxigenată al oxalatului $MC_2O_4H_2O_2$: M = K, Rb [2291].

S-au preparat aducți de halogenuri cu cîte 4 moli de N-metil-glicină (sarcosină = *S* : $CH_3—NH—CH_2—COOH$) și 4 moli de apă :

MBr $4S \cdot 4H_2O$: M = K, Rb și KI $\cdot 4S \cdot 4H_2O$ [2333].

Structura unor săruri complexe, hidratate, cu rubidiu octacoordinat, este cunoscută pentru următoarele :

$Rb_2M(CN)_4 \cdot 2H_2O$: M = Pd, Pt [845], $Rb_2Pd(CN)_4 \cdot H_2O$: N.C. Rb = 7 și 8 [846], $Rb_3TlBr_6 \cdot 8/7H_2O$ [1396].

În acest din urmă complex fiecare din cei 3 rubidiu diferă. Numai unul dintre ei este octacoordinat cu $8H_2O$.

Săruri hidratate ale cesiului octacoordinat sînt :

$CsE[SC(NH_2)_2]_4 \cdot nH_2O$: E = F, n = 2 [351], Cl, n = 1 [352], $CsMnCl_3 \cdot 2H_2O$ [1487].

Cesiul nu coordinează oxigenul apei ci numai sulful din tiouree. Cloro-complexul cu mangan(II) pare să aibă structură similară cu cloro-zincatul de potasiu dihidratat în care se coordinează la metalul alcalin $1H_2O$.

Calciul, stronțiul și bariul formează ioni înrudiți coordinativ. Formează octahidrați *antiprismatici* următorii compuși :

$M(OH_2)_8(OH)_2$: M = Sr, [2820], Ba [1882, 1883], $M(OH_2)_8O_2$: M = Ca [1191, 2759, 3031, 3254], Sr [1191, 2737, 2759, 3031, 3254], Ba [2759, 3031, 3254].

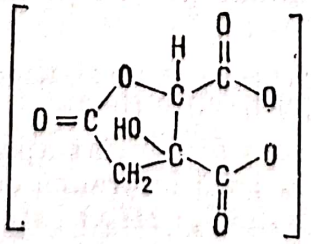
Este probabil că și în compușii următori, cele 8 molecule de apă să se coordineze la calciu :

$CaI_2 \cdot 8H_2O$ [1201, 2960], $Ca[PtCl_6] \cdot 8H_2O$ [610], $Ca[Fe(OH_2)EDTA] \cdot 8H_2O$ [652].

Simetria *antiprismatică* de coordinare revine și unor dihidrați, în care și anionii se coordinează :

$MCl_2 \cdot 2H_2O$: M = Sr, Ba	[1482, 1483, 1484]
$Sr(HCO_2)_2 \cdot 2H_2O$	[2210]

Poliedrul de coordinare al calciului este tot antiprisma pătratică și în sarea tetrahidratată a acidului garcinic (lactona acidului (—)hidroxicitric, carboxilii fiind în *cis* față de inelul pentaatomic) :



$Ca \cdot 4H_2O$ [1113]

Monohidraţii hidroxizilor $M(OH)_2H_2O$: M = Sr [156, 206] Ba, Eu [206] conţin cationul octacoordinat în formă de *prismă trigonală+2* de tip $PuBr_3$.

Alte săruri hidratate cu octacoordinanţă probabilă sau determinată sînt cele ale calciului în primul rînd. Percloraţi hidrataţi sînt: $M(ClO_4)_2 \cdot 4H_2O$: M = Ca, Sr [3227], [ophen]$Ba(OH_2)_8(ClO_4)_2$ [2024]. Coordinanţa dodecaedrică a calciului în gips se cunoaşte de mult timp; cu acesta selenatul este izotip, ca şi alte săruri:

$CaSO_4 \cdot 2H_2O$ [2249, 3249], $CaSeO_4 \cdot 2H_2O$ [2792], $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$, $Ca_2[HPO_4 \cdot SO_4] \cdot 4H_2O$ [2915] şi $CaHAsO_4 \cdot 2H_2O$ [951, 2915].

Este interesant că fosfaţii unor lantanide pot cristaliza cu 2 moli de H_2O avînd probabil tot aceeaşi reţea ca şi gipsul:

$LnPO_42H_2O$: Ln = Pr, Nd, Eu, Tb, Dy [2133].

Calciul este octacoordinat probabil şi în sărurile

$Ca(NO_3)_2[OC(NH_2)_2] \cdot 3H_2O$ [602], $Ca_2Co(AsO_4)_2 \cdot 2H_2O$ [2134].

Carbonatul dublu de sodiu şi calciu formează doi hidraţi, în ambii, calciul este coordinat *pătratic-antiprismatic*:

$Na_2Ca(CO_3)_2 \cdot nH_2O$: n = 2 [685] şi n = 5 [1983].

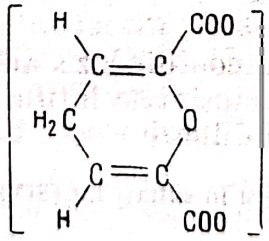
Acelaşi poliedru de coordinare, distorsionat, revine calciului în sărurile $Ca[M(CN)_4] \cdot 5H_2O$: M = Ni, Pd, Pt [1372].

Malatul de calciu dihidratat $Ca[C_4H_4O_5] \cdot 2H_2O$ [403] conţine calciul octacoordinat în formă de *bipiramidă pentagonală+1* (v. şi p. 262).

Monohidratul sării de calciu a acidului hidrazincarboxilic $[H_2N-NH-COO]_2Ca \cdot H_2O$ [398, 399] conţine generatorul de complex octacoordinat descris de asemenea ca un aranjament de bipiramidă pentagonală+1. Dar acest poliedru este probabil un dodecaedru de simetrie S_4 (v. p. 262).

Tartraţii de calciu şi de stronţiu hidrataţi conţin metalul octacoordinat: $MC_4H_4O_6 \cdot nH_2O$: M = Ca, n = 4 şi Sr, n = 3 [61], la fel ca şi dipicolinatul de calciu trihidratat $Ca[C_5H_3N(COO)_2] \cdot 3H_2O$ [2906].

Izostructural cu dipicolinatul este dihidratul sării de calciu a acidului 4H-piran-2,6-dicarboxilic



$Ca \cdot 3H_2O$ [2238]

Calciu este octacoordinat în hidraţii sărurilor cu acidul oxidiacetic şi cu acidul fumaric:

$O(CH_2COO)_2]Ca \cdot 6H_2O$ [3042], $Ca[OOCHC = CHCOO] \cdot 3H_2O$ [1214].

În silicaţi probabil apa se poate coordina la calciu ca în compuşii $6CaSiO_3 \cdot H_2O$ [1872, 1873], $[Na_2,Ca]Al_2Si_7O_{18} \cdot 6H_2O$ [1994].

În acest din urmă compus fiecare calciu este octacoordinat cu 3 atomi de O din polianioni și cu 5 H_2O.

Se cunosc mulți borați complecși în care calciul are coordinanța 8, cu molecule de apă coordinate alături de oxigenul anionic :

$CaMg[B_3O_4(OH)_3]_2 \cdot 3H_2O$ [2569], $M_2[B_3O_3(OH)_5]_2 \cdot nH_2O$: $M_2 = CaMg$, $n = 6$, $M_2 = CuMg$, $n = 2$, $M_2 = Ca_2$, $n = 0$, $M_2 = Ca_2$, $n = 2$, $M_2 = Ca_2$, $n = 8$ [1693], $Ca_2(Y,Ln)_2[CO_3,Si_4O_{12}] \cdot H_2O$ [1693, 2570, 3094].

În acest compus din urmă calciul și itriul ocupă goluri dodecaedrice. Dodecaedrii de calciu sînt mai mari și mai distorsionați decît cei de itriu, avînd vîrfuri și muchii comune.

Într-un zeolit ce nu aparține la nici o familie cunoscută, $Ca_2Al_4Si_{12}O_{32} \cdot 8H_2O$ [1565], există inele cu 8, 5 și 4 atomi iar calciul este coordinat cu 4 O din rețea și cu $4H_2O$.

Monohidratul hexafluoro-aluminatului de calciu și sodiu $NaCaAlF_6 \cdot H_2O$ [649], conține calciul anturat de 6F și 2 O antiprismatic-pătratic deformat (Na are N.C. = 8 cu F).

În decavanadatul hidratat $Ca_3V_{10}O_{28} \cdot 17H_2O$ [2945], calciul are cu aceeași probabilitate coordinați fie 6, fie 8 H_2O.

Simetrie de coordinare de tip $PuBr_3$ există pentru calciu în 2 compuși hidratați în care 4 grupe OH și 4 H_2O asigură octacoordinanța :

$Ca_3[Mn(OH)_6(H_2O)_{12}]CO_3SO_4$ [1167, 1168] și $Ca_6[Al(OH)_6(H_2O)_{12}]_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$ [715, 2078, 2079].

Calciu octacoordinat s-a găsit și în sulfații complecșii :

$K_2Ca_2M(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$: M = Mg [2641, 2642], Cu [2642].

S-au preparat numeroase săruri ale nitrofenolilor cu Ca, Sr și Ba [1019, 1310] cu multă apă de cristalizare ceea ce ar permite coordinanțe mari. Astfel sînt și sărurile acidului picric [1728, 1891, 1892, 2383, 2483, 2780, 3030]. Halogeno-nitrofenolii dau de asemenea săruri înalt hidratate cu calciul [97, 98, 933, 1392, 1777, 1778, 2710] și cu bariul [97, 98, 187, 471, 738, 933, 1392, 1393, 1770, 1771, 2120, 2710]. Cei trei cationi dau săruri hidratate și cu 2,4-dinitronaftolul [1932] și cu unii acizi organici [1004, 1655, 2190, 2330, 2331, 2332, 2368]. În toți acești hidrați coordinanța 8 este probabil frecventă.

Itriul și lantanidele trivalente coordinează adesea apa în structuri cu coordinanța 8. Acvocomplecși exclusivi se întîlnesc probabil numai în soluții de perclorați și de alte săruri diluate

$[Ln(OH_2)_8]^{3\oplus}$ [1533]: Ln = Eu [2023] și în sulfați $Ln_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$: Ln = La, n = 9 ; Ce, Pr, Nd, Sm, n = 8 [2029],

în care lantanul are probabil N.C. = 9, așa cum se remarcă în general, la primele lantanide tendință către acest N.C. [1447, 1533].

Octacoordinanță dovedită, în formă de *antiprismă*, au hexahidrații triclorurilor de lantanide, care pe lîngă $6H_2O$ coordinează și 2 $Cl^{\ominus}$:

$[Ln(OH_2)_6Cl_2]Cl$: Ln = Eu [262, 1447, 1794], Er [392, 1447, 1903], Nd–Lu [1447], Gd [1903], Nd, Sm și Pu [1794, 1903].

Scanned with OKEN Scanner

Pentru La, Ce şi Pr complexul conţine 7 moli H_2O şi deci coordinanţa este 9 [1447]. Simetria antiprismatică, D_{4d} s-a găsit pentru numeroşi perclorați hidrataţi de lantanide, complexaţi cu 4-metil-piridin-N-oxid :

$\{Ln[O-NC_5H_4CH_3]_n(H_2O)_{8-n}\}(ClO_4)_3 \cdot xH_2O$: Ln = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er, n = 6–8, x = 1 sau 2 [1269].

Complecşi similari s-au obţinut şi cu trietil-amin-oxid ca ligand :

$\{Ln[O-N(CH_2-CH_3)_3]_6(H_2O)\}[Cr(NCS)_6]$: Ln = La, Pr, Nd, Sm–Er, Y [2278].

S-au sintetizat numeroşi tetrakis-carbonato-complecşi hidrataţi de sodiu şi potasiu în care apa este probabil coordinată la metalul alcalin [1024, 1025, 2136].

Se cunosc numeroşi complecşi tris-chelatici cu cîte doi moli de apă coordinaţi la lantanid. Iodaţii şi formiaţii închid probabil inelele tetraatomice în compuşii :

$Ln(IO_3)_3(H_2O)_2$: Ln = La, Ce(III) [378, 2491]

$Ln(HCO_2)_3(H_2O)_2$: Ln = Y [638], Er [639, Yb [635, 1909]

Sărurile lantanidelor cu acizii carboxilici superiori îşi micşorează coordinanţa cu creşterea numărului de ordine al lantanidului, cum este cazul acetaţilor :

$[Ln(OOC-CH_3)_3]1{,}5H_2O$: Ln = La, Ce N.C. = 8 şi 9, Pr, Nd, N.C. = 8 [1535]

Sărurile hidratate obţinute cu acizii propionic şi valerianic, sînt :

$[Ln(OOC-CH_2-CH_3)_3]nH_2O$: Ln = Eu, n = 2 [1811, 2363], Gd, Tb, n = 2 [1811], Tm, Y, n = 1 [2363]

$\{Ln[OOC(CH_2)_3CH_3]_3\} \cdot 2H_2O$: Ln = Dy, Ho, Er [1736]

S-au preparat hidraţi ai oxalaţilor de praseodim şi neodim cu cantităţi variabile de hidrazină şi de apă de cristalizare [305].

Acidul glicolic formează dihidraţi în două serii de săruri cu coordinare *dodecaedrică* la lantanid :

$[Ln(HO-CH_2-COO)(O-CH_2-COO)H_2O] \cdot H_2O$: Ln = Gd–Lu [1180] şi $[Ln(HO-CH_2-COO)_3] \cdot 2H_2O$: Ln = Tb–Lu [1181].

În această din urmă serie, reţeaua constă din două specii ionice, ambele cu structură dodecaedrică $[Ln(HO-CH_2-COO)_4]^{\ominus}$ şi $[Ln(HO-CH_2-COO)_2(H_2O)_4]^{\oplus}$ [1181]. Cu cîte doi moli de apă cristalizează unele săruri ale lantanidelor cu acidul hidroxi-etilendiamino-triacetic sau cu acidul nicotinic :

$Ln[(OOC-CH_2)_2N(CH_2)_2-N(CH_2-CH_2OH)(CH_2-COO)] \cdot 2H_2O$: Ln = La, Ce, Pr [1992], ligandul funcţionînd hexadentat, $Ln[3\text{-}OOC-C_5H_4N]_3 \cdot (H_2O)_2$: Ln = La, Sm [2080]

care în stare cristalină constă din dimeri. Coordinanţa 8 la generatorul de complex se asigură prin carboxili de punte, cîte un carboxil este legat chelatic bidentat şi cîte 2 moli H_2O completează N.C. la 8.

S-a reuşit obţinerea trihidratului triclorurii de neodim complexat cu 3 moli de glicină (acid amino-acetic) :

$Nd(HOOC-CH_2-NH_2)_3Cl_3 \cdot 3H_2O$ [265], sau $Nd(OOC-CH_2-NH_3)_3Cl_3 \cdot 3H_2O$.

Octacoordinanţa neodimului rezultă prin coordinarea a 6 atomi de oxigen al oxigenului carboxilic, de la 6 anioni diferiţi, şi 2 H_2O (O carboxilic fiind coordinat la cîte 2 Nd) iar 1 H_2O şi 3 $Cl^{\ominus}$ se află între lanţurile cationice constituite, fixaţi în reţea prin legături de hidrogen.

Coordinare *antiprismatică+1* revine unor lantanide în oxalaţii acizi trihidrataţi :

$Ln[(C_2O_4)(C_2O_4H)] \cdot 3H_2O$: Ln = Eu, Dy, Yb, Y [2878].

Cristalizarea cu 2 moli de apă a β-dicetonaţilor are loc ori de cîte ori coordinanţa nu este satisfăcută numai prin ligand. Acesta e cazul unor ioni bivalenţi şi hexacoordinaţi (de pildă Mg [941]) sau trivalenţi şi octacoordinaţi, cum sînt lantanidele.

Tris-β-dicetonaţii (dic) lantanidelor, fără excepţie, inclusiv lantanul, conţin cîte 2 moli de apă coordinaţi la cation (pătratic-antiprismatic) :

$Ln(dic)_3(H_2O)_2$: Ln = La [1779, 2338], Nd [118], Y, Eu [567, 1255, 1439, 2191, 2804], Eu [3220], La—Lu [1779, 2480], Ce [3044], Ce—Dy [1799].

Tris-hidraţii acestor tris-β-dicetonaţi conţin tot $2H_2O$ coordinaţi la metal iar cea de-a treia moleculă de H_2O este fixată în reţea prin legături de hidrogen :

$[Ln(dic)_3(H_2O)_2]H_2O$: Ln = Y [735, 2612], Nd [113], Ho [117], La—Nd [2480], Eu [1421].

Acetil-acetonatul de holmiu, izolat cu $4H_2O$, $Ho(acac)_3 4H_2O$ [116], conţine Ho coordinat *dodecaedric*, trei muchii *m* ale acestuia fiind implicate în închiderea inelelor chelatice, ceea ce înseamnă că $2H_2O$ sînt apă de reţea.

Dacă substanţa conţine mai puţină apă, atunci structura este polimeră ca şi în dimerul monohidratului tris-acetil-acetonatului de europiu : $[acac]_3Eu(H_2O)_2Eu[acac]_3$ [2377] în dimerul monohidratului tris-(perfluoro-*n*-propil-*terţ*-butil-propandionatului-1,3) de praseodim :

$[RR'pdn]_3Pr(H_2O)_2Pr[RR'pdn]_3$: $R = (CH_3)_3C-$, $R' = F_3C-CF_2-CF_2$ [775]

(în care Pr_I este dodecaedric şi Pr_{II} este prismatic trigonal+2) şi în polimerul acetatului de ceriu(III) (antiprismatic pătratic): $Ce(OOC-CH_3)_3 0{,}7H_2O$ [2594].

Printre caracteristici ale β-dicetonaţilor hidrataţi [2478] se află şi deformarea poliedrilor de coordinare, astfel că aceştia pot fi priviţi ca antiprisme tetragonale, prisme trigonale+2 sau dodecaedri [1421].

Tetrakis-β-dicetonaţii dacă conţin cîte un mol de apă, acesta nu se coordinează la lantanid [1703, 2480].

Complexonii coordinaţi la lantanide fac ca numărul de coordinaţie să se schimbe de la 10 pentru La—în chelaţii cu EDTA [1768] şi cu carbonat [2760]—la 9 pentru Nd—în chelatul cu NTA [266]— iar pentru lantanidele Tb—Lu complexate cu EDTA şi octahidratate, atomul central fixează cîte $2H_2O$ [1332, 1335].

Aducţii β-dicetonaţilor de lantanide pot include în reţeaua cristalină şi alte molecule de solvent pe lîngă apă, dar moleculele de apă de cele mai multe ori sînt coordinate la generatorul de complex [2481].

Scanned with OKEN Scanner

Sînt însă chelaţi ai unor complexoni în care şi lantanidele uşoare sînt octacoordinate. De pildă, în iminodiacetatul de neodim diclorhidrat heptahidratat

$Nd_2[(OOCCH_2)_2NH_2]_2[(OOCCH_2)_2NH]Cl_2 7H_2O$ [37],

neodimul este coordinat cu 6 O din carboxili şi cu 2 atomi de O din apă. Aceeaşi coordinare revine probabil lantanului în dihidratul nitrilotriacetatului de lantan şi de trisodiu [2577].

Tris-picraţii octahidrataţi de samariu [634] şi de iterbiu [636] probabil că au metalul octacoordinat. Probabil că aceeaşi coordinanţă revine itriului într-un oxalato-complex, hidratat[2400] cît şi unor fenoxiacetaţi hidrataţi de Y, La, Pr, şi Nd [2401].

Dintre lantanidele tetravalente se cunosc compuşi de ceriu octacoordinat. În stare tetravalentă ceriul este şi coordinativ înrudit cu toriul, uraniul, zirconiul şi hafniul. De aceea sărurile analoage se consideră împreună în cele ce urmează.

Iodatul, $Ce(IO_3)_4H_2O$ [1416, 1417], şi N,N′-(*o*-fenilen)-bis-salicilidenimina (=H_2salen) de ceriu(IV), $Ce(salen)_2 \cdot H_2O$ [853], cristalizează cu cîte un mol de apă dar ea nu este coordinată la metal.

Structura în straturi a iodatului se poate descrie *antiprismatic* sau în formă de $PuBr_3$.

Polimer antiprismatic în lanţ este şi sulfatul bazic de ceriu monohidratat $CeOSO_4 \cdot H_2O$ [140, 1082, 1827] în care se întîlneşte coordinare *oxo-acvo*, întîlnită la puţine alte elemente (compuşi de uranil, neptunil, plutonil, de pildă).

Cromatul bazic de toriu monohidratat seamănă cu acest compus, fiind constituit tot din lanţuri de antiprisme, dar se deosebeşte prin faptul că este un dihidroxo-complex

$Th(OH)_2CrO_4 \cdot H_2O$ [140, 1829, 1831, 1832].

S-au preparat tris-carbonato-peroxo-ceraţi(IV) hidrataţi, dar apa probabil nu participă la coordinare în anionul complex :

$[H_2N{=}C(NH_2)_2]_3K[Ce(O_2)(CO_3)_3] \cdot 4H_2O$ [2382]

$[H_2N{=}C(NH_2)_2]_4[Ce(O_2)(CO_3)_3] \cdot H_2O$ [2382]

În sulfato-acvocomplecşii pe care-i formează toriul nu este constant octacoordinat, adesea apare cu coordinanţa 9 [109, 110, 1142, 1143, 2070, 2071]. Penta- şi hexahidratul azotatului de toriu conţin toriul cu numărul de coordinaţie 11. Dacă pe lîngă apă se coordinează hidroxil [1496] sau uree [589, 1068], numărul de coordinaţie 8 pare să predomine la toriu în azotat. Ureea şi apa par a se coordina în număr de opt în jurul toriului şi în clorură, bromură şi iodură [589, 2063], ca şi apa cu dimetil-sulfoxid în bromură [1449, 2059] şi alte săruri [2059].

Se cunosc numeroşi acvo-tiocianato-complecşi ai toriului cu coordinanţa 8 [108, 589, 2067, 2068, 2069].

S-au izolat hidraţi ai halogenurilor de toriu cum este

$ThF_4(H_2O)_4$ [809],

în care toriul ar putea fi octacoordinat, dar cu alţi halogeni numărul moleculelor de apă este mult mai mare [2540, 2541] ca şi în unii sulfito-complecşi [1141] şi oxalato-complecşi [2057].

Scanned with OKEN Scanner

Liganzii organici de tipul complexonilor tetraacizi şi hexadentaţi formează cu toriul dihidraţi ce completează coordinanţa toriului la 8 [429, 2731]. Hidraţii tetraoxalato-complecşilor de toriu nu par a avea apă coordinată la metalul central [1499, 3262]. Hidraţii complecşilor cu alţi liganzi organici nu au o constituţie cunoscută [423, 1549, 2539, 2540, 2542, 3327, 3328].

Uraniul(IV) formează un sulfat tetrahidratat *antiprismatic*,

$U(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ [1580, 1826],

la fel ca şi zirconiul [1580]. Asemănare structurală prezintă cu toriul căci formează cu ureea şi cu apa complecşi ai halogenurilor sale [1139], iar cu tiocianatul şi cu apa realizează de asemenea coordinanţa 8 [261, 1916]. Ca şi toriul, uraniul(IV) formează un complex intern cu EDTA în care se coordinează şi 2 moli de H_2O [429]. Asemănător cu zirconiul şi cu toriul, uraniul formează numeroşi tetraoxalato-complecşi hidrataţi în care apa se pare că nu e coordinată la uraniu [1138, 1192, 1285, 1499, 1625—1627, 2206, 2445, 2529, 2544—2549].

Apa de cristalizare în peroxo-uranaţi se pare de asemenea a nu fi coordinată la uraniu [1977, 1978, 2517, 3291].

Hidraţii unor săruri de uraniu cu liganzi organici sînt cu o structură mai puţin clară [1193, 1805, 1955, 1985, 3139], la fel ca şi hidraţii unor complecşi cu liganzi micşti [1136, 1137, 1145, 1957, 2207, 2527, 2717].

La hidroliza UCl_4 se admite a se forma un acvo-hidroxo-complex dimer al uraniului(IV),

$[(H_2O)_6(U(OH)_2U(OH_2)_6]_2Cl_6$ [2717].

Sărurile cationului uranilic, cu anionii bidentaţi reţin cîte 2 moli de apă în poziţie *trans* din planul ecuatorial al bipiramidei hexagonale, chiar dacă în compoziţie există mai multă apă. Această structură o au :

hexahidratul nitratului de uranil,

$[UO_2(NO_3)_2(H_2O)_2] \cdot 4H_2O$ [482, 989, 1197, 1249, 1814, 2102, 2823, 2860, 2963, 3057, 3064, 3066, 3068],

trihidratul $[UO_2(NO_3)_2(H_2O)_2] \cdot H_2O$ [2298, 2299, 3065] şi dihidratul $[UO_2(NO_3)_2(H_2O)_2]$ [1275, 1435, 1819, 2103, 2343, 3067].

Dihidratul iodatului de uranil are probabil aceeaşi structură, $UO_2(IO_3)_2 \cdot 2H_2O$ [105].

Apa din nitratul de uranil [1493] poate fi parţial înlocuită (1 mol) cu un alt ligand monodentat [209, 1400, 1935, 2453, 2454].

În săruri ca de pildă

$Cd(NO_3)_2UO_2(NO_3)_2 \cdot 30H_2O$ [1705]

este posibil ca nitratul să fie reţinut prin legături de hidrogen, astfel ca $2H_2O$ să fie legate de uranil.

Cele două molecule de apă se regăsesc coordinate şi în hidraţii acetatului de uranil [718, 934, 2482, 3199, 3205], β-dicetonaţilor de uranil [218, 1493, 1591, 2592, 2949] şi ale altor săruri cu acizi organici [102, 209, 716, 718, 719, 720, 934, 1956, 2121—2124, 2515].

Anionii bivalenţi se coordinează şi ei cîte doi în jurul uranilului generînd săruri complexe în care se regăsesc cele două molecule de apă coor-

Scanned with OKEN Scanner

dinate la ionul central. Astfel de complecşi sînt formaţi cu anionii sulfat [95, 1628, 2004, 2005, 2187, 2188, 2189, 2489], selenat [2002, 2003], carbonat [334, 335, 336, 1301, 1727] şi oxalat [558, 591, 877, 1424, 2534, 2535, 2536, 2537, 2739, 2740, 2741, 3258, 3259, 3260].

Anionul perclorat se coordinează numai monodentat la uranil, deaceea pe lîngă 2 moli de apă uranilul mai coordinează 2 moli de tributilfosfat (TBP) pentru a completa coordinanţa în planul ecuatorial, la 6 :

$UO_2(ClO_4)_2(TBP)_2(H_2O)_2$ [2753, 2756].

Aceeaşi coordinare are uranilul probabil şi în tetraloro- şi tetrabromo-complecşii săi cu $2H_2O$ [2297, 2488, 2728].

Hidraţii unor săruri de compoziţie mai complexă conţin probabil apă legată la uranil [586, 588, 590, 1067, 1218, 1917, 1919, 2074, 2300].

Bis-(8-hidroxichinolinatul) de uranil cristalizează cu 3 şi cu 4 moli de apă, din care probabil 2 sînt coordinaţi de ionul uranilic [182].

Spre deosebire de compuşii uranilici citaţi mai înainte, există hidraţi ai complecşilor uranilici formaţi cu trei anioni bidentaţi în care apa *nu* se coordinează la uranil ci la cationii sărurilor, uranilul fiind saturat coordinativ cu cei trei anioni bidentaţi. Astfel de săruri formează iodatul [106], carbonatul [1494, 2660], oxalatul [2533], salicilatul [3141], dar mai ales acetatul [524, 901, 1163, 1425, 1427, 1708, 2446, 2247, 2449, 2911, 3200—3203, 3206—3208, 3257].

Actinidele superioare formează şi ele acvo-complecşi, cu complexoni [228] şi cu alţi liganzi. Nitratul de neptunil, $NpO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ [526], este izotip cu sarea analoagă de uranil, iar sarea de bariu a complexului dioxalato-plutonilic este şi ea similară sării de aceeaşi compoziţie a uranilului $BaPuO_2(C_2O_4)_2 \cdot nH_2O$; n = 6—8 [558].

Hidraţii altor săruri, de neptuniu(IV), nu au constituţia cunoscută $Np(NO_3)_4 \cdot 2H_2O$ [526, 956]; $M_4[Np(C_2O_4)_4] \cdot nH_2O$: M = Na, n = 3 şi K, n = 4 [1969], este însă probabil că tetraoxalato-complecşii sînt cu neptuniul octacoordinat.

Din subgrupa IV B zirconiul şi hafniul sînt coordinativ mult înrudite. Totuşi tetrafluorurile trihidratate [510] se deosebesc prin faptul că cea de zirconiu este dimeră şi dodecaedrică, $[Zr(OH_2)_3F_4]_2$ [1908, 3125], iar cea de hafniu este antiprismatică şi polimeră, $[HfF_4(OH_2)_2] \cdot H_2O$ [1251, 1252].

Nu se cunoaşte structura unor fluoro-complecşi ai hafniului, cum sînt :

$MHfF_6 \cdot nH_2O$: M = Co, Ni, Zn, n = 6; M = Mn, n = 5 [755], Cu, n = 4 [755]; ca şi $M_2HfF_8 \cdot nH_2O$: M = Cd, n = 6; Co, Ni, Zn, n = 12 [755],

dar este probabil că octafluorurile sînt anioni izolaţi iar hexafluorurile, polimeri; apa se pare că este coordinată numai la cationii bivalenţi.

Tetrahidratul sulfatului de zirconiu

$Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ [1583, 2794, 2975, 3217],

este constituit din lanţuri de antiprisme pe cînd pentahidratul (şi heptahidratul) conţine zirconiul coordinat dodecaedric în dimeri [233, 234, 235]. Formele α şi γ ale monohidratului conţin Zr cu N.C. = 7. În soluţie se cunoaşte existenţa ionilor $[M(SO_4)(H_2O)_6]^{2\oplus}$: M = Zr, Hf [2576].

Scanned with OKEN Scanner

Anioni dimeri conține și sarea dublă $K_2[Zr(SO_4)_3]\cdot 2H_2O$ [2128] de compoziție $[Zr_2(SO_4)_6(H_2O)_4]^{4\ominus}$, iar analogul de sodiu $Na_2[Zr(SO_4)_3]\cdot 3H_2O$ [236] constă din anioni polimeri în formă de spirală, de compoziția: $[Zr(SO_4)_3(H_2O)_2]_n^{2n\ominus}$, zirconiul fiind coordinat cu $2H_2O$, cu $2SO_4$ chelatic bidentat și cu $2SO_4$ prin punte asigurîndu-i-se coordinanța 8.

Nu se cunoaște constituția tetrahidratului azotatului de zirconiu și de hafniu $M(NO_3)_4\cdot 4H_2O$: M = Zr [1262], Hf [953] ionii metalici fiind probabil octacoordinați.

Numeroșii tetraoxalato-complecși cunoscuți ai zirconiului (și hafniului probabil) cristalizează cu apă dar aceasta nu se leagă de metalul central din complex ci de cationul monovalent sau se reține prin legături de hidrogen [341, 1153, 1500, 1875, 2282, 2283, 2521, 3073]. S-au putut cristaliza tetraoxalato-complecși metalici ca săruri de oxoniu :

$$[M(C_2O_4)_4][H_3O]_4 : M = Ti, Zr, Hf, Sn \quad [2234]$$

Hidrați, cu apă necoordinată la zirconiu, se mai cunosc în complecși cu carbonat [2381], cu fluorură și oxalat într-un complex mixt [3295] și cu nitrilo-triacetat [1346].

Toate sărurile bazice de zirconiu (și de hafniu) *nu* conțin grupul $ZrO^{2\oplus}$ *ci punți duble de hidroxil* care dau lanțuri de antiprisme sau de dodecaedri [630, 1262]. Spectrele IR [1782]— neconcludente — ale unor astfel de compuși nu pot fi un argument al existenței grupelor $ZrO^{2\oplus}$, respectiv $HfO^{2\oplus}$. Astfel, sînt cunoscuți ca dimeri compușii $K_6[Zr(OH)_2(CO_3)_6]\cdot 6H_2O$ [1154, 1155, 3091] și $(NH_4)_6[Zr_2(OH)_2(CO_3)_6]\cdot 3H_2O$ [1155], în care zirconiul nu este coordinat cu apă, dimerul fiind $[(CO_3)_3Zr(OH)_2Zr(CO_3)_3]^{6\ominus}$, iar dimerul dodecaedric în care se coordinează și apa este $Zr_2(OH)_2(SO_4)_3(H_2O)_4$ [3217].

Clorura și bromura de zirconil și de hafnil sînt în realitate nu oxo-săruri, formulate incorect $MOX_2\cdot 8H_2O$: M = Zr, Hf; X = Cl, Br, ci hidroxo-săruri în tetrameri cu formularea corectă $[M(OH)_2(OH_2)_4]_4X_8\cdot 12H_2O$, în care patru antiprisme închid un ciclu prin cîte două punți hidroxilice la capetele muchiilor *s* ale antiprismelor [633, 1860, 2116, 2117]. Percloratii de zirconil și de hafnil avînd aceeași compoziție $MO(ClO_4)_2\cdot 8H_2O$: M = Zr [1648, 2440], Hf [1648] au probabil aceeași structură tetrameră, ca și alți compuși [340, 2957, 3292—3294].

Apa coordinată la ionii din tetrameri se poate înlocui cu glicină dar aceasta funcționînd bidentat, se fixează în proporție molară pe jumătate decît apa :

$$[M(OH)_2(OOC-CH_2-NH_3)_2]_4X_8\cdot 12H_2O : M = Zr, Hf; X = Cl, Br, NO_3 \quad [2243]$$

Polimeri formați din lanțuri de antiprisme există în $Zr(OH)_2SO_4$ [3216, 3217]. Este deci incorectă formularea acestei sări ca oxo-sare : $ZrOSO_4H_2O$ formulare valabilă numai pentru sulfatul bazic de ceriu (p.691).

Lanțuri dodecaedrice de compoziție $[Zr(OH)_2(NO_3)(H_2O)_2]_n^{n\oplus}$ alcătuiesc nitratul bazic de zirconiu $Zr(OH)_2(NO_3)_2(H_2O)_4$ [3216]. Aceeași structură este probabilă și pentru hexahidrații de Zr și Hf cu formula corectă $M(OH)_2(NO_3)_2\cdot 5H_2O$ [3272], întrucît un mol de apă este foarte slab legat în cristal (se pierde la 84—104°).

Scanned with OKEN Scanner

Octacoordinanța elementelor din subgrupa V B la care participă și apa ca ligand este numai ocazională și neconfirmată structural [800, 801, 880, 3100]. La tartrații de vanadil hidratați se prezintă o interesantă modificare a geometriei de coordinare la N.C. = 5 care în funcție de liganzii stereoizomeri pot adopta fie forma de piramidă pătratică, fie cea de bipiramidă trigonală [2958].

Unii complecși ai triclorurii de crom cu etilen-diamină și cu apă sintetizați de Werner dar nepublicați din cauza incertitudinii privitoare la numărul de coordinație 6 sau 8 [1545, 3196] s-au dovedit a fi cu coordinanța 6. Ambiguitatea există și în cazul compușilor următori:

$Cr(en)_4Cl_3 \cdot 2H_2O$ [1709], $Cr(O_2)_2[HN(CH_2-CH_2NH_2)_2] \cdot H_2O$ [1383].

Tetraperoxo-molibdatul de sodiu hidratat [1621] ca și tetraperoxosărurile analoage ale wolframului cu apă de cristalizare [1980, 2524] probabil că nu au apă coordinată la ionul central.

Este interesant de urmărit structura unor hidroxo-ciano-complecși ai molibdenului și wolframului. Dacă în octaciano-complecși octacoordinați ai Mo și W [483, 485, 1279, 1326, 1375, 1376, 1571, 1638, 1816, 2197, 2252, 2314, 2516, 2519] apa nu este coordinată la ionul central — cel puțin în stare solidă — și probabil nici în tetraoxalato-complexul $(NH_4)_4[Mo(C_2O_4)_4] \cdot 8H_2O$ [2871], în schimb rolul apei în hidroxo- și hidroxo-acvo-complecși cianici este încă subiect de discuție. Prin analogie cu octa-coordinanța complecșilor $M(CN)_8^{n\ominus}$: M = Mo, W s-a admis de către mulți autori același număr de coordinație în tetrahidroxo-tetraciano-complecșii $[M(OH)_4(CN)_4]^{n\ominus}$: M = Mo, W [483, 485, 1302, 1458, 2012, 2013, 2522].

Cercetări de structură recente au arătat că acești tetrahidroxo-complecși sînt în realitate *trans*-dioxo-tetraciano-complecși octaedrici, cu cîte 2 moli de apă mai mult în rețea: $[MO_2(CN)_4]^{n\ominus} \cdot 2H_2O$ [107, 1188, 1797, 1798].

Această structură a fost presupusă cu mult timp înainte de cunoașterea metodelor de investigație asupra constituției solidelor [1121, 3235].

Anionii acvo-trihidroxo-tetraciano-complecși rezultați prin protonarea tetrahidroxo-tetraciano-complecșilor presupuși, $[M(CN)_4(OH)_3(OH_2)]^{3\ominus}$: M = Mo [483, 485, 1455, 1458], W [2012] sînt și ei în realitate complecși octaedrici oxo-*trans*-hidroxo-tetraciano-molibdați și wolframați: $[M(CN)_4(O)(OH)]^{3\ominus} \cdot 2H_2O$: M = Mo [1797], W [1798], care în soluție sînt în echilibru cu dioxo-complecșii corespunzători, bazele conjugate respective.

Este probabil că și „tetrahidroxo"-tetraciano-complecșii diprotonați $[M(CN)_4(OH)_2(OH_2)_2]^{2\ominus}$: M = Mo [1458] și W [2012] au o structură octaedrică cu cei doi moli de apă necoordinați la generatorul de complex (cu 2 OH în poziție *trans*) $[M(CN)_4(OH)_2]^{2\ominus} \cdot 2H_2O$.

Rămîn încă nelămurite structuri care sînt alcătuite dintr-un număr *impar* de ioni $CN^{\ominus}$, ca în compușii $K_4[Mo(CN)_5(OH)_3] \cdot nH_2O$: n = 3 [665] și n = 6 [664], $K_4[Mo(CN)_7] \cdot 2H_2O$ [663, 2036]. Acestui din urmă compus i s-a atribuit o structură în care un mol de apă completează coordinanța molibdenului la 8 : $K_4[Mo(CN)_7(OH_2)] \cdot H_2O$ [663].

Se cunoaște ionul $[Mo(CN)_7(H_2O)]^{3\ominus}$ [2869] a cărui sare de argint s-a izolat $Ag_3Mo(CN)_7(H_2O)$ [2037].

Există ambiguitate asupra coordinanței și în complecșii următori: $Mo(CN)_4(NCCH_3)_2(H_2O)_2$ [2773], $[MoS(CN)_4(OH)(OH_2)_2]^{3\ominus}$ [2730], $[MoS(CN)_4(OH_2)_3]^{2\ominus}$ [2730].

Se pare că unii complecși cu anumite baze Schiff și cu apă conțin molibden octacoordinat [1800].

La elementele grupelor următoare apa nu poate asigura coordinanța 8, predominînd în general N.C. = 6. Numai în cazuri rare, datorită unor efecte sterice speciale se depășește coordinanța 6, ca în complecșii cu liganzi de tip EDTA, în care un mol H_2O ridică N.C. la 7, de formă dodecaedrică—1 (două vîrfuri adiacente *A* contopite într-unul singur) ca în complecși de mangan(II) [1340, 2477], fier(III) [1254, 1331, 1336]. Se cunosc complecșii de fier(III) octacoordinați cu ligandul octadentat dietilen-triamino-pentaacetat în care apa este coordinată la metalul alcalin [1254] ca și în complexul hidrurii de reniu:

$K_6Re_2H_{14} \cdot 6H_2O$ [1092].

Percloratul de fier(II) complexat cu doi moli de 1,8-naftiridină și cu 4 moli de apă s-a preparat ca un hidrat

$(H_2O)_4Fe(Nftd)_2(ClO_4)_2 \cdot xH_2O$ [794]

moleculele de apă ocupînd vîrfurile *A* iar atomii de azot se coordinează la vîrfurile *B* ale dodecaedrului, care este poliedrul de coordinare.

Dacă apa este coordinată la ruteniu, este posibilă octacoordinanța acestuia în complexul

$K[Ru(H_2O)_2(C_5H_5N)_2(C_2O_4)_2]$ [575].

Se cunosc numeroși picrați complecși cu multă apă de cristalizare [1260, 1893, 2119, 2781] dar nu pare probabilă coordinanța 8 deși nu este exclusă.

Este interesant rolul apei în unele sisteme reactive ca acelea de complexare cu liganzi stereoizomeri [1594, 1753], de nitrare a acetil-acetonaților cu azotat de cupru hidratat [2800], de înlocuire a apei cu acetil-acetonă din acvocomplecși fără ca acesta să se deprotoneze [1743] sau la formarea complecșilor biuretici [1751].

Hidrații tetraoxalato-stanici conțin apa legată de cationul extern, $H^{\oplus}$ [2234] sau $Ba^{2\oplus}$ [2289, 2538]. Săruri de Tl(I) și Pb(II) hidratate cu cationul octacoordinat nu conțin apa legată coordinativ [354].

Diortovanadatul de diuranil și plumb(II) ca pentahidrat $Pb(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 5H_2O$ [557], conține plumbul coordinat cu $4H_2O$ apoi 2 O din piramidele VO_5 și 2 O din 2 UO_2, un mol de apă fiind interstițial.

Sînt compuși cu inele octaatomice care cristalizează cu apă [2891, 2892] în special tetrametafosfații care au apa coordinată la cationi [1102, 3119].

Compușii de tip cușcă $[M_6X_8]^{4\oplus}$ pot coordina apa pe fețele pătratice ale cuștii care completează coordinanța la 6 împreună cu cei 4 atomi de halogen:

$[Mo_6X_8]X_4 \cdot 2H_2O$: X = Cl, I [2622], Br [1210, 2622]

$[W_6X_8]X_4 \cdot 2H_2O$: X = Cl, Br, I [2622]

$[W_6I_8]Cl_4 \cdot 2H_2O$ [2675]

Scanned with OKEN Scanner

Se cunosc şi alţi hidraţi ai combinaţiilor de tip cuşcă ai molibdenului(II) şi wolframului(II) care conţin unele molecule de apă coordinate la metalul din cuşcă astfel că se realizează coordinanţa *antiprismatică+1* [442, 1119, 1327, 1773—1775, 2531, 2749, 3055].

Din cele arătate reiese că apa realizează relativ rar coordinanţa 8 dacă este singurul ligand. În asociaţie cu alţii este frecvent întîlnită în structuri cu coordinanţa 8 participînd la suma de 8 liganzi, sau este inclusă în reţea numai ca apă ce stabileşte legături de hidrogen cu anionii sau liganzii ce se găsesc dispuşi în jurul unui ion octacoordinat.

7.2.3. SULFITUL, $SO_3^{2\ominus}$

Sulfito-complecşi înalt coordinaţi se cunosc de la platin, toriu şi uraniu :

$[Pt(SO_3)_4]^{6\ominus}$ [1842], $(NH_4)_4[M(SO_3)_4]$: M = Th, U(IV) [2530].

Toriul formează şi diacvo-tris-sulfito-complecşi hidrataţi, în săruri cu diverşi cationi monovalenţi în care se admite coordinanţa 8 :

$Th(SO_3)_2 \cdot 4H_2O$ [1142, 1143]

$M_2[Th(SO_3)_3 2H_2O] \cdot nH_2O$: M = Na, K, NH_4, $H_2N{=}C(NH_2)_2$ [1142, 1143]

Sulfitul formează şi complecşi micşti cu toriul în care se pare că N.C. = 8 este depăşit [589, 911, 1141].

Ionul uranil complexează în soluţie un mol de oxalat şi doi moli de sulfit, formînd anionul complex

$[UO_2(C_2O_4)(SO_3)_2]^{4\ominus}$ [3290].

Pînă în prezent lipsesc date structurale certe privitoare la octacoordinanţa metalului în aceşti complecşi.

7.2.4. SULFATUL, $SO_4^{2\ominus}$

Anionul sulfat este conţinut în multe reţele în care întîlnim coordinanţa 8. Sodiul are N.C. = 8 în sulfatul de litiu şi sodiu şi într-un aluminosilicato-sulfat $NaLiSO_4$ [2094], $Na_8[SO_4(Si_6Al_6O_{24})]$ [2674].

Hidratul sulfatului dublu de calciu şi potasiu are o reţea cu potasiul octacoordinat $K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$ [686].

În forma β a sulfatului de potasiu cationul are o coordinanţă de *prismă trigonală+2*, β-K_2SO_4 [1053].

De asemenea, în trisulfatul de dimagneziu şi dipotasiu, $K_2Mg_2(SO_4)_3$ [1580], s-au găsit aceleaşi motive structurale ca în granaţi, ceea ce duce la concluzia că potasiul este coordinat *dodecaedric* (iar Mg, octaedric).

Se pare că şi alţi sulfaţi dubli conţin sodiu şi argint octacoordinaţi :

$(MLi)_2SO_4$: M = Na, Ag [1680].

Într-un sulfato-complex de uranil şi cesiu există complexul uranilic, ca bipiramidă pentagonală iar ionii de cesiu au coordinanţele 8 şi 12 :

$Cs_2(UO_2)_2(SO_4)_3$ [2543].

Sulfatul de calciu atît anhidru cît și dihidratat are pentru calciu dodecaedrul ca poliedru de coordinare :

$CaSO_4$ [1359, 2353], $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ [2199, 2915, 3249].

Sulfatul de bariu este similar $BaSO_4$ [2353] dar tetraedrii SO_4 au orientarea modificată în rețea.

Iterbiul(II) (ca sare a acidului sulfuric) are structura sulfatului de calciu, $CaSO_4$ (adică a zirconului) $YbSO_4$ [121].

Sulfatul dublu de calciu și sodiu este cu N.C. = 8 pentru Ca ca antiprismă distorsionată și N.C. = 7 pentru Na : $Na_2Ca(SO_4)_2$ [650, 1611].

Se cunoaște structura unor monohidrați ai sulfaților dubli de sodiu și lantanid cu rețeaua ipsosului $NaLn(SO_4)_2 \cdot H_2O$: Ln = La, Pr, Nd, Eu, Y [2133].

Alți sulfați, de compoziție mai complexă, conțin calciul octacoordinat, ca de pildă $K_2Ca_2Mg(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$ (pe lîngă Mg cu N.C. = 6 și K cu N.C. = 11) [2641, 2642], $Ca_6[Al(OH)_6]_2(SO_4)_3 \cdot 26H_2O$ [2079], $Ca_3Mn^{IV}(SO_4)(CO_3)(OH)_6 \cdot 12H_2O$ [1168].

În sulfații hidratați unele lantanide ar putea fi octacoordinate :

$Ln_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$: Ln = Ce, Pr, Nd, Sm [2029]

Ceriul(IV) formează aducți cu amine dacă anionul este sulfat, cu compoziția :

$Ce(SO_4)_2(RNH_2)_4$: R = H, CH_3, C_2H_5, $CH_3-CH_2-CH_2$, $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2$ [2148].

Sulfatul bazic de ceriu(IV) ca *oxo-acvo-complex în lanțuri antiprismatice* este specific acestui lantanid

$CeO(SO_4) \cdot H_2O$ [140, 1827].

Un alt sulfat bazic de ceriu(IV), cu structură de tip cușcă — cubică — este similar cu cel de uraniu(IV), $M_6O_4(OH)_4(SO_4)_6$: M = Ce [140, 1828] U [140, 1826]. Anionul $SO_4^{2\ominus}$ nu intră în structura cuștii.

Toriul, uraniul(IV) și zirconiul formează un dihidroxo-sulfat alcătuit din lanțuri de antiprisme : $M(OH)_2SO_4$: M = Th [140, 1824, 1829], U [1824, 1825], Zr [140, 1824, 1825, 3217].

Sulfatul neutru tetrahidratat de uraniu(IV) și la fel cel de zirconiu sînt formați de asemenea din lanțuri de antiprisme :

$M(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$: M = U [1583], Zr [1583, 2794, 2975, 3217].

Cu mai multă apă de cristalizare, sulfatul de zirconiu conține metalul coordinat *dodecaedric în dimeri* : $Zr(SO_4)_2 \cdot nH_2O$: n = 5 și 7 [232, 233, 234, 235].

Aceiași dimeri dodecaedrici se regăsesc și în sarea bazică :

$Zr_2(OH)_2(SO_4)_3(H_2O)_4$ [3217]

Se cunosc și alți sulfato-acvocomplecși [2576] și sulfato-hidroxocomplecși ai zirconiului (și hafniului) [340, 3292] cu coordinanța probabilă 8.

În sărurile duble hidratate $M_2[Zr(SO_4)_3(H_2O)_2] \cdot nH_2O$: M = Na, n = 2 [236], K, n = 0 [2128] zirconiul este octacoordinat.

Scanned with OKEN Scanner

S-au preparat tetrasulfato-complecși ai zirconiului și toriului $(CN_3H_6)_4[Zr(SO_4)_4]\cdot H_2O$ [133]; $M_4[Th(SO_4)_4]\cdot nH_2O$: M= Rb, n = 0 [2071, 2072], Cs [2071].

Se cunoaște un octasulfato-complex de zirconiu: $K_9H_3[Zr(SO_4)_8]\cdot H_2O$ [133] în care nu este probabil ca toți $8SO_4$ să fie legați de zirconiu.

Tetrasulfato-complecșii de toriu cu cîte $2H_2O$ conțin toriul cu N.C. = 9 [109, 110, 2070, 2071]. Se cunosc complecși de toriu cu sulfat și cu alți liganzi coordinați în același timp [589, 2061].

S-au pus în evidență în soluție sulfato-complecși ai plutoniului(IV): $Pu(SO_4)_n^{4-2n}$: $1 \leqslant n \leqslant 8$ [1788], ca și ionii complecși trisulfato-uranilici și plutonilici $[MO_2(SO_4)_3]^{4\ominus}$: M = U [93, 1791], Pu [1540, 2391].

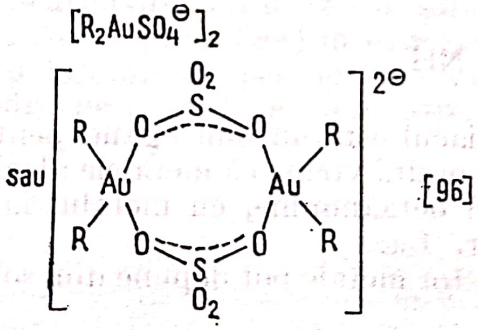
S-a putut pune în evidență și un ion tetrasulfato-plutonilic $[PuO_2(SO_4)_4]^{6\ominus}$ [2391].

Numeroși disulfato-complecși ai uranilului dihidratat s-au sintetizat încă de mult timp [95, 2004, 2005, 2187, 2188, 2189, 2482]. Este probabil că cei doi SO_4 sînt coordinați prin cîte 2 O și cu cele două molecule de apă se realizează coordinarea hexagonal-bipiramidală. Ureea [766, 1917] sau alți liganzi [32, 1915] pot înlocui cele două molecule de apă, în sulfato-complecșii de uranil.

În sulfatul talos, avînd ionul metalic complexat cu tiouree, nu coordinează $SO_4^{2\ominus}$, octacoordinanța se asigură numai prin atomii de S:

$Tl_2SO_4[SC(NH_2)_2]_8$ [354]

Anionul sulfat poate participa la închiderea unor inele octaatomice, anionice dacă partenerul cationic este dialchil-aurul:



[96]

Hexationatul, $S_6O_6^{2\ominus}$ coordinează bariul în formă de antiprismă deformată în sarea dublă de bariu și de dipotasiu $K_2Ba(S_6O_6)_2$ [1006].

În mediu de acid fluorosulfonic s-au pus în evidență unele cuști cationice cu stibiu participînd (4 sau) 8 atomi, $Sb_8(SO_3F)_2$, $Sb_4(SO_3F)_2$ [2269].

7.2.5. SELENATUL, $SeO_4^{2\ominus}$

Selenatul $SeO_4^{2\ominus}$ poate forma asocieri prin legături de hidrogen de pildă în $GaH(SeO_4)_2\cdot 10H_2O$ [2955].

Înrudirea coordinativă cu sulfatul se recunoaște prin faptul că selenatul de calciu dihidratat este izotip cu gipsul, $CaSeO_4\cdot 2H_2O$ [2792] și la încălzire trece similar în semihidrat.

Scanned with OKEN Scanner

Este probabil că şi selenatul anhidru de calciu are structura sulfatului analog. Ca şi sulfatul, formează cu toriul o sare bazică, cu metalul coordinat antiprismatic, $Th(OH)_2SeO_4$ [140, 280]. Cu cationul uranil se formează selenato-complecşi, formulaţi probabil mai potrivit astfel :

$(H_3O)_2[UO_2(SeO_4)_2(H_2O)_2]$ [2002]

$K_2[UO_2(SeO_4)_2 \cdot 2H_2O] \cdot nH_2O$: n = 1 şi 3 [2003]

şi un complex anhidru, insolubil, deci polimer $K_2UO_2(SeO_4)_2$ [2727].

Este probabil că mulţi selenaţi analogi cu sulfaţii a căror structură nu se cunoaşte, sînt de acelaşi tip structural, dar selenaţii au fost mai puţin cercetaţi, din care cauză există azi date relativ puţine privitoare la caracterele structurale la care pot da naştere.

7.2.6. TELURATUL(VI)

Teluratul(VI) în care Te este hexacoordinat asigură unor cationi alcalini coordinanţa 8 (vezi p. 301). Este interesantă participarea teluratului în structura unor granaţi. De pildă :

$M_3^{II}Te_2(ZnO_4)_3$: M^{II} = Ca, Cd [1537]

$M_3Te_2(CoO_4)(ZnO_4)_2$: M = Ca, Cd [1537] şi alţii.

7.3. GRUPA V A

7.3.1. AMONIACUL, NH_3

Ca şi apa, amoniacul este un bun ligand pentru complexarea unor metale. Se ştie încă de multă vreme că metalele alcalino-teroase se dizolvă în NH_3 lichid formînd octaammine, cu metalul la gradul de oxidare 0 : $M(NH_3)_8$: M = Ca, Sr, Ba.

Halogenurile acestor metale pot depune din soluţii *apoase*, octaammine complexe :

$M(NH_3)_8X_2$: M = Ca, X = Cl ; M = Ba, X = Br [1397, 2443, 2511] ; M = Sr, X = Cl [2443, 2511]

Bariu octacoordinat cu amoniac se mai cunoaşte şi într-un compus obţinut din realgar şi NH_3 lichid :

$[Ba(NH_3)_8][As_4S_3N(NH_3)_4]_2$ [2835].

Octaammine formează şi Pb(II), Zr, Hf şi U(IV) :

$M(NH_3)_8Cl_n$: M = Pb, n = 2 [315], Zr, n = 4 [1943, 2205], Hf, n = 4 [1448], Th, n = 4 [1943], U, n = 4 [2718]

Astfel de halogenuri dau şi hexaammine şi tetraammine în care octacoordinanţa este de asemenea posibilă :

$Zr(NH_3)_nX_4$: n = 2 şi 4, X = Cl [1943, 2205], n = 4, X = Br [1943] $M(NH_3)_nCl_4$: M = Hf, n = 2 şi 4 [1448], Pb, n = 4 [1943], U, n = 4 [284]

Scanned with OKEN Scanner

În NH_3 lichid se obține o ciano-triclorură de uraniu(IV) cu 4 moli NH_3, $UCl_3 \cdot CN \cdot 4NH_3$ [164].

Tris-(-β-dicetonații) de lantanide se pot coordina cu 2 moli de NH_3 (întocmai ca și cu H_2O) completînd coordinanța la 8, cum s-a dovedit în cazul compușilor cu europiu [567, 1439, 2191, 2973] și itriu [537, 1439, 2191]. Similar, azotatul de uranil poate cristaliza cu doi moli NH_3: $UO_2(NO_3)_2(NH_3)_2$ [2453, 3050]. Un exces de amoniac (1 sau 2 moli) [3050] este reținut în rețea prin legături de hidrogen.

În alți complecși coordinarea amoniacului este mai puțin clară [1457, 1459, 1460, 2147, 2148, 2314].

Anionul amoniacului, amidura, $NH_2^{\ominus}$, formează o sare complexă de aluminiu și potasiu, $K[Al(NH_2)_4]$ [412], în care aluminiul este tetraedric iar potasiul este octacoordinat probabil într-o rețea de tip *zircon* sau *scheelită*.

7.3.2. HIDRAZINA, N_2H_4

Această substanță se coordinează la octacianomolibdat [1459, 1460] reușindu-se izolarea sării de cadmiu,

$Cd_2[Mo(CN)_8]2N_2H_4 \cdot 4H_2O$ [600, 1457, 2314].

Oxalații de praseodim și neodim rețin, de asemenea, pe lîngă apă de cristalizare și hidrazină [305], iar clorura de uraniu(IV) anhidră reține 6 moli din acest ligand $UCl_4 \cdot 6N_2H_4$ [1523].

Acidul hidrazin-carboxilic formează o sare hidratată de calciu $(H_2N—NH—COO)_2Ca \cdot H_2O$ [398, 399] în care cationul este descris a fi octacoordinat după o bipiramidă pentagonală cu o față „centrată" — probabil un dodecaedru de simetrie aproximativă S_4.

7.3.3. NITROZILUL, $NO^{\oplus}$

Acest cation completează coordinanța la 8 în unii complecși, cum sînt cei heptaciano-renici(III) ca în sarea triargentică $Ag_3[Re(CN)_7NO]$ [670, 671].

Complecșii analogi de molibden sînt cunoscuți structural mai puțin precis. Un decaciano-dinitrozo-oxo-dimolibdat(I) se formulează astfel: $[Mo_2(CN)_{10}(NO)_2O]^{8\ominus}$ [1454], iar un nitrozo-pentaciano-dihidroxo-molibdat $[Mo(OH)_2(CN)_5NO]^{4\ominus}$ pare să fie mai degrabă un complex octaedric, de nitrozo-pentaciano-molibdat(II) $[Mo(CN)_5NO]^{2\ominus}$ [2487].

7.3.4. NITRITUL (AZOTITUL), $NO_2^{\ominus}$

Acest anion pare să se coordineze bidentat la uranil, în hexahidratul analog azotatului, în care 2 moli de apă se găsesc în hexagonul ecuatorial al cationului uranil în poziții *trans* $[UO_2(NO_2)_2(H_2O)_2] \cdot 4H_2O$ [1138].

Scanned with OKEN Scanner

În sarea complexă $K_3[Hg(NO_2)_4]NO_3$ [1246, 1247], azotitul se coordinează prin cîte 2 O la ionul central, bidentat, ca în sarea de uranil. Prin azot se coordinează în complecşii cobaltului, dar se pare că există complecşi de Co în care modul de coordinare nu este univoc [1043].

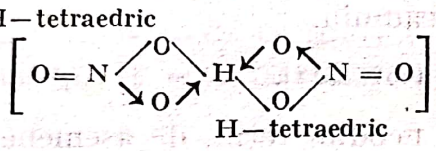
7.3.5. NITRATUL (AZOTATUL), $NO_3^{\ominus}$

Anionul nitrat sau azotat este un ligand foarte potrivit pentru formarea a numeroşi complecşi. O trecere în revistă (cu 389 de referinţe) există într-un articol de C. C. Addison şi D. Sutton [26].

Acest anion poate funcţiona monodentat dar în majoritatea covîrşitoare a cazurilor este chelatic bidentat coordinat la cation, închizînd inele chelatice tetraatomice.

Este remarcabil faptul că se cunosc structuri în care nitratul coordinează chiar protonul monodentat sau chelatic bidentat asigurîndu-i acestuia coordinanţă tetraedrică în compuşii :

$[M(NH_3)_6][H(NO_3)_4]$: M = Cr, Co, Rh [3043]

$[Rh(py)_4Cl_2]$  [801]

Pe baza unor date incomplete (spectre IR) se atribuie anionului $[H(NO_3)_2]^{\ominus}$ din unii complecşi ai cobaltului(III) structura

$[H(ONO_2)_2]^{\ominus}$ [1043],

dar nu este exclusă posibilitatea ca în realitate şi acest anion să conţină inele chelatice (întrucît din spectrele IR nu se poate deduce cu siguranţă dacă $NO_3^{\ominus}$ funcţionează mono- sau bidentat).

Tetranitrato-complecşii metalici sînt chelaţi dodecaedrici, în care se închid muchiile *m* mult alungite, astfel că vîrfurile *A* sînt relativ departe de ionul central. Acest lucru este valabil îndeosebi la complecşii elementelor din grupa III A cum sînt aluminiul, galiul, indiul sau elementele seriei 3*d*. S-au obţinut şi caracterizat complecşii :

$[NO]_2[Be(NO_3)_4]$ [13]

$M[B(NO_3)_4]$: M = Rb, Cs [2560], $[N(CH_3)_4]$ [1211]

$M[Al(NO_3)_4]$: M = Cs [2763], $NO_2^{\oplus}$ [13, 17], $[(C_2H_5)_4N]$ [17]

$NO_2[Ga(NO_3)_4]$ [1809]

$M[In(NO_3)_4]$: M = Cs [2649], $NO_2^{\oplus}$ [13, 2649], $[(C_2H_5)_4N]$ [3040]

$Ti(NO_3)_4$ [14, 20, 942, 960, 1048]

$[CH_3(C_6H_5)_3As]_2^{\oplus}$ $[M(NO_3)_4]^{2\ominus}$: M = Mn, Co, Ni, Cu [2907]

$[As(C_6H_5)_4]_2[Mn(NO_3)_4]$ [830]

$M[Fe(NO_3)_4]$: M = NO [13, 15, 21], NO_2 [13, 15], Cs, $C_2H_5NH_3$, $(C_2H_5)_2NH_2$, $(C_2H_5)_3NH$, $(C_2H_5)_4N$ [16], $As(C_6H_5)_4$ [1810]

Scanned with OKEN Scanner

$\{[(C_6H_5)_3P]_4Fe(NO_3)_2\}[Fe(NO_3)_4]$ [2143]

$M_2[Co(NO_3)_4]$: M = Na, K [943], $(CH_3)_4N$ [698], NO [13], $(H_5C_6)_4As$ [276, 697, 698]

$\{Co[OS(CH_3)_2]_6\}[Co(NO_3)_4]$ [2907]

$M_2[Zn(NO_3)_4]$: M = $(C_2H_5)_4N$ [22], NO [13, 23]; $[(H_5C_2)_2NH_2]_2[Cd(NO_3)_4]$ [24]

$[Hg(NO_3)_4]^{2\ominus}$ [3104]

$[N(CH_3)_4]_2[Hg(NO_3)_4]$ [492]

$\{[CH_3-(CH_2)_7-]_2NHCH_3\}_2[Hg(NO_3)_4]$ [599]

Tetranitrato-complecşi s-au obţinut cu staniu(IV), toriu, praseodim, ca şi cu metale din seria 4*d*, cu aceeaşi simetrie *dodecaedrică* :

$M(NO_3)_4$: M = Sn [20, 25, 701, 942], Th [956], Pr [2838], Zr [959], Pd [27] şi $[Pd(NO_3)_4]^{2\ominus}$ [908]

Complecşii interni — chelaţii neutri — se remarcă printr-o mare volatilitate.

Tetranitrato-anioni formează lantanidele şi plumbul(II) în sărurile

$[(C_6H_5)_3(C_6H_5-CH_2)P][Ln(NO_3)_4]$ [1968] şi $M_2[Pb(NO_3)_4]$: M = Na, K, NH_4 [2030, 2031, 2032].

Se cunoaşte un tetranitrato-iodat(III) de tetrametil-amoniu, în solvenţi organici în care iodul este probabil coordinat dodecaedric : $[(CH_3)_4N][I(NO_3)_4]$ [1836].

S-a preparat şi o specie de tetranitrato-complex *cationic* al arsenului $[As(NO_3)_4]^{\oplus}[AsF_6]^{\ominus}$ [3134].

Un fapt remarcabil se constată la asemenea tetranitrato-complecşi din punctul de vedere al coordinării. În unii asemenea anioni nu se constată bicoordinanţa azotatului la generatorul de complex care obişnuit este dodecaedric, ci azotatul se leagă *monodentat* ca în anionul tetranitrato-galat(III), aşa cum dovedesc spectrele Raman [1809], sau anionul analog al aurului(III) [1049, 2661] în care se recunoaşte coordinare pătratic-plană [1049]. Probabil că nici ionii $[Pd(NO_3)_4]^{2\ominus}$ [909], $[Cu(NO_3)_4]^{2\ominus}$ [830] nu conţin generatorul de complex octacoordinat.

Se cunosc şi compuşi de acest tip în care coordinanţa 8 este probabil *depăşită* ca de pildă în :

$[NO_2]_2[Th(NO_3)_6]$ [955]

$R[M(NO_3)_5]$: M = Hf, R = NO_2 [961]; M = In, Co, R = $(NO)_2$ [13]; M = Po, R = NO [13]; M = Al, R = Cs_2 [2763]

Sînt cu deosebire interesanţi complecşii micşti ai nitraţilor metalici. Astfel trinitraţii lantanidelor fixează cîte doi liganzi monodentaţi sau cîte un ligand bidentat neutru pentru completarea N.C. la 8 :

$Ln(NO_3)_3[OAs(C_6H_5)_3]_2$: Ln = La—Lu, Y (—Pm) [722]

[4,4′-RR′dipy][$Ln(NO_3)_3$] : Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Lu, Y [1276]

[L]$Eu(NO_3)_3$: L = [dipy], [ophen] [517]

La fel se comportă şi alte metale trivalente, ca de pildă aluminiul şi taliul(III) în aducţii $(CH_3-C\equiv N)_2Al(NO_3)_3$ [18] şi [L]$Tl(NO_3)_3$: L = [dipy], [ophen] [928].

Scanned with OKEN Scanner

Dacă ligandul concurent cu azotatul se fixează în proporţie mai mare, atunci anionul $NO_3^{\ominus}$ rămîne parţial necoordinat (1 ion din trei) ca în compuşii :

$\{Ln(NO_3)_2[OE(C_6H_5)_3]_4\}NO_3$: Ln = lantanid, Y; E = P [721], As [722]

$[(ophen)_2Ln(NO_3)_2]NO_3$ [1273]

$[Ln(NO_3)_2L]NO_3$: Ln = Ln, Y; L = $NH_4C_5-CH=N-CH_2-CH_2-N=CH-C_5H_4N$ [bis-(piridil-α-aldimino)-etan] [849].

Coordinanţa 8 nu este determinată univoc, în toate aceste cazuri fiind posibile şi N.C. mai mari, cel puţin pentru unele lantanide. Complecşi cu γ-butirolactamă ca ligand formează lantanidele uşoare reţinînd 8 moli $[Ln(C_4H_7NO)_8](NO_3)_3$: Ln=La, Nd, Gd [2025], în care azotatul nu e probabil să fie coordinat la generatorul de complex, şi $Ln(C_4H_7NO)_3(NO_3)_3$: : Ln = Dy, Er, Yb [2025], în care azotatul este cu mare probabilitate coordinat la cationul lantanidic.

S-a demonstrat că în complecşii nitraţilor de lantanide cu etilendiamină (en) în proporţie de 3 moli există un $NO_3^{\ominus}$ bidentat, pe cînd în cei cu 4 moli, azotatul nu mai este coordinat la metal [1000, 1001] astfel că formulările corecte sînt : $[Ln(en)_3NO_3](NO_3)_2$ şi $[Ln(en)_4](NO_3)_3$.

Dietilentriamina (dien) ca ligand formează de asemenea complecşi cu nitraţi de lantanide [1002] de compoziţii $Ln(dien)_3(NO_3)_3$, $[Ln(dien)_2(NO_3)_2]NO_3$ în care probabil că se depăşeşte coordinanţa 8.

Dacă ligandul concurent este apa sau $OH^{\ominus}$ adesea se depăşeşte N.C. = 8, ca şi cu un exces de azotat. Astfel ceriul(IV) dă un hexanitrato-complex cu N.C. = 12, icosaedric, $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ [253, 276], iar hidraţii tetranitratului de toriu conţin metalul cu N.C. = 11 întrucît se coordinează pe lîngă 8 O din 4 $NO_3^{\ominus}$ şi 3 O din $3H_2O$.

Tetranitratul de toriu formează aducţi şi cu dimetilsulfoxid alături de apă [2059] sau cu difenilsulfoxid [2618] în structura cărora este probabil că N.C. = 8 se depăşeşte.

Se cunosc numai puţine structuri dintre azotaţii bazici hidrataţi cu N.C. = 8. Astfel, azotatul de „zirconil", $Zr(OH)_2(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ [3216] este format din lanţuri în zig-zag de dodecaedri (uniţi prin muchiile *m*) de compoziţia $[Zr(OH)_2NO_3(H_2O)_2]_n^{n\oplus}$, legătura făcîndu-se prin punţile de hidroxil.

Aceeaşi structură o are probabil şi pentahidratul (din care se pierde un mol de apă la 84—104°, celelalte fiind legate mai puternic) :

$M(OH)_2(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$: M = Zr, Hf [3272].

Este încă neclarificată coordinarea anionului $NO_3^{\ominus}$ în compuşi ca :

$M(NO_3)_4 \cdot 4H_2O$: M = Zr	[1262], Hf [953]
$Zr(OH)(NO_3)_3(H_2O)_3$	[1262]
$Th_2(OH)_2(NO_3)_6(H_2O)_8$	[1496]

acesta din urmă fiind format din complexul binuclear, legat prin punte cu 2 $OH^{\ominus}$

$Th_2(OH)_2(NO_3)_6(H_2O)_6$

Scanned with OKEN Scanner

$[M(NO_3)_4 \cdot 2{,}5\ OC(CH_3)N(CH_3)_2]$: M = Th [172], U [177], Np [526], $Np(NO_3)_4 \cdot 2H_2O$ [526, 956]

$M(NO_3)_4[OP(O-CH_2-CH_2-CH_3)_3]_2$: M = Np, Pu [38]

$Pu(NO_3)_4$ n.solv. : solv. = solvent organic [445, 3036, 3039]

Incertitudine privitoare la modul de coordinare a anionului $NO_3^{\ominus}$ există, în cazul complecşilor nitraţilor unor lantanide cu dimetil-sulfoxid [2437, 2438] sau tributilfosfat [1534], ai nitratului de toriu cu apă şi uree [1068, 2061, 2063] sau chiar a nitraţilor de cobalt [1043, 1555, 2786] şi de platin [980] cu alţi liganzi.

Geometrie de bipiramidă hexagonală se realizează în complecşii tris-nitrato-uranilici -neptunilici şi -plutonilici :

$[MO_2(NO_3)_3]^{\ominus}$: M = U [997, 1491, 1525, 2579, 2754, 3010, 3058, 3246], Np [3061], Pu [1295, 1661, 3059, 3060].

Această geometrie s-a confirmat pentru multe săruri izolate şi cercetate :

$MUO_2(NO_3)_3$: M = K, Tl, NH_4 [2007], Rb [202, 780, 1344, 1345, 1865, 2007], Cs [2007, 3319], NO [13, 2846, 2936], NO_2 [1074].

În soluţii diluate se formează complecşi 1 : 1 între azotatul de uranil şi de zirconiu [1215], de toriu [1216] sau de lantan [1217] în care se formează probabil anionul tris-nitrato-uranilic.

S-au preparat şi complecşi cu 4 anioni $NO_3^{\ominus}$ în care nu este clară comportarea azotatului dar cert este faptul că uranilul nu are coordinaţi mai mulţi de 6 O în planul ecuatorial.

$MUO_2(NO_3)_4 \cdot nH_2O$: M = K_2, n = 0 [2161], $(NH_4)_2$, n = 2 [658], Cd, n = 30 [1705].

Coordinarea în formă de bipiramidă hexagonală plană, cu $2NO_3$ bidentaţi şi 2 NO_3 monodentaţi s-a găsit în sărurile :

$M_2[UO_2(NO_3)_4]$: M = Rb, Cs, NH_4 [1527].

Azotatul de uranil cu două sau mai multe molecule de apă este constituit din bipiramide hexagonale formate din $UO_2^{2\oplus}$, $2NO_3^{\ominus}$ şi $2H_2O$ în poziţii *trans* în *planul* ecuatorial

$[UO_2(NO_3)_2 2H_2O]nH_2O$ [482, 526, 956, 976, 1197, 1249, 1435, 1436, 1437, 1438, 1493, 1814, 1819, 2102, 2103, 2298, 2299, 2823, 2860, 2963, 3057, 3064, 3065, 3066, 3067, 3068]

Hexahidratul nitratului de neptunil este izotip cu cel de uranil

$[NpO_2(NO_3)_2 2H_2O] \cdot 4H_2O$ [526].

În locul celor două molecule de apă pot fi coordinate cîte 2 moli de NH_3 [3050] esteri ai acidului ortofosforic sau fosfinoxizi [502, 987, 988, 1170, 1279, 1297, 1439, 1560, 1635, 1841, 1901, 1935, 2242, 2256, 2419, 2755, 2768, 2769, 3090], amide substituite ale acidului fosforic [3313], arsinoxizi [1170, 1275, 1439, 2242] sau alţi liganzi organici [19, 111, 209, 766, 1067, 1400, 1622, 1841, 1917, 2074, 2227, 2343, 2392, 2453 — 2457, 2492, 2833, 3050, 3127].

Scanned with OKEN Scanner

S-au izolat aducți cu 2 molecule tributil-fosfat (TBP) de la nitrat de neptunil și de plutonil, cu aceeași structură :

$MO_2(NO_3)_2(TBP)_2$: M = Np [38], Pu [38, 299, 545, 2558].

În soluție nitratul de plutonil fixează cel puțin două molecule (moli) de solvent [3059, 3060].

Octacoordinanța posibilă cu nitrat există în cîțiva compuși a căror structură este insuficient cunoscută, ca de pildă în $AgNO_3$ [1769], $(NO_3)_2Zr(acac)_2$ [400], în $Ca(NO_3)_2[OC(NH_2)_2]_4$ [601] sau în $Ca(NO_3)_2[OC(NH_2)_2](H_2O)_3$[602].

Există alți compuși în care s-a dovedit că nitratul nu este coordinat la metal sau este probabil să nu fie legat de acesta [353, 354, 1801, 2942, 2960, 3074].

7.3.6. ORTOFOSFATUL, $PO_4^{3\ominus}$

O clasă importantă de fosfați ai unor elemente trivalente, în special lantanide, au structură de zircon sau variante distorsionate ale acestuia. Rețeaua tridimensională este alcătuită din tetraedri de PO_4 și dodecaedri de MO_8 (vezi modelul de la p. 206). Asemănarea structurală permite ca astfel de fosfați să se găsească în natură în amestecuri izomorfe deosebit de complexe (nisipul monazitic). Individual s-au caracterizat structural următorii fosfați :

$ScPO_4$ [2693], YPO_4 [548, 1683, 2692, 2693, 2915, 3071, 3161], $LnPO_4$; Ln = La [1695, 2077, 2689, 2693], Ce [121, 1695, 2077, 2689, 2693, 2925], Pr [1695, 2077, 2690, 2693], Nd [1695, 2077, 2691, 2693], Sm—Lu [2693], Gd [1695], Er [2265].

Forma de temperatură înaltă a fosfatului de bismut are de asemenea structură de zircon, $BiPO_4$ [2693].

S-au caracterizat cîțiva fosfați dubli, cu aceeași structură :

$MM'(PO_4)_2$; M = Ca, Sr, Ba, Cd, Pb, M′ = Th [2696]; M = Ca, M′ = U [1091]
$LnLn'(PO_4)_2$: LnLn′ = LaNd ; LaEu ; YNd ; YEu [2956]

Sodiul are coordinanța dodecaedrică în fosfatul de sodiu și aluminiu într-o rețea de tip granat : $Na_3Al_2(PO_4)_3$ [2360, 2915].

Structură de gips are fosfatul secundar de calciu dihidratat și amestecul său izomolar cu gipsul : $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ [2915], $Ca_2(HPO_4,SO_4).4H_2O$ [2915].

Fosfații unor lantanide pot cristaliza cu 2 moli de apă, avînd probabil tot rețeaua gipsului :

$LnPO_4 \cdot 2H_2O$: Ln = Pr, Nd, Eu, Tb, Dy [2133]

Într-un fosfat dublu, toriul are N.C. = 9 iar potasiul N.C. = 8, $KTh_2(PO_4)_3$ [1945].

Dacă în fluoro-apatită, calciul dispune de coordinanța 9, în cloro-apatită în schimb aceasta este 8, $Ca_5(PO_4)_3Cl$ [1970, 2915].

Fluorofosfatul de calciu și beriliu conține calciul coordinat antiprismatic pătratic deformat : $CaBePO_4F$ [2279].

Toriul [589] și uraniul(IV) [1913] complexează anionul $PO_4^{3\ominus}$ pînă la 4 moli formînd complecși cu N.C. cel puțin 8.

Scanned with OKEN Scanner

Cationul de uranil, în prezență de acid fosforic, a fost studiat prin multe metode, stabilindu-se constanta de stabilitate pentru specii ca: $UO_2[O_2P(OH)_2]_2OP(OH)_3$ [157, 2664], $UO_2[OP(OH)_3]_3^{2\oplus}$ [1899, 1900, 2984, 2985].

Este probabil că liganzii funcționează bidentat asigurînd uranilului coordinarea hexagonală. Dacă se leagă cu un singur atom de oxigen, atunci se coordinează și molecule de solvent alături de acidul fosforic. În funcție de pH este probabilă existența și a altor specii ionice ca de pildă: $UO_2[O_2P(OH)_2][OP(OH)_3]_2^{\oplus}$, $UO_2[O_2P(OH)_2]_3^{\ominus}$, $\{UO_2[O_2P(OH)_2]_2[O_3P(OH)]\}^{2\ominus}$ etc.

Un exemplu de complex prin care fosfatul nu se coordinează la metalul octacoordinat ci stabilește numai legături de hidrogen cu ligandul este fosfatul biacid de taliu(I) complexat cu 4 moli de tiouree: $Tl[SC(NH_2)_2]_4H_2PO_4$ [3031].

Dintre polifosfații metalici, *difosfatul*, sau *pirofosfatul* de calciu (și de stronțiu) conține cationul octacoordinat, în forma α

α-$M_2P_2O_7$: M = Ca, Sr [530]

β-$Ca_2P_2O_7$ [3130]

Forma β are din 4 Ca doi cu N.C. = 7, unul cu N.C. = 8 și unul cu N.C. = 9.

7.3.7. TETRAMETAFOSFATUL, $(PO_3)_4^{4\ominus}$

Acest anion formează săruri duble în care stronțiul și plumbul sînt octacoordinați:

$M_2^IM^{II}(PO_3)_4$; M^I = K, Rb, Tl, NH_4, M^{II} = Sr; M^I = K, M^{II} = Pb [3011].

Este probabil că și în tetrametafosfații unor actinide tetravalente să se realizeze octacoordinanța $M^{IV}(PO_3)_4$: M^{IV} = Th, U, Pu [821].

Anionul tetrametafosfat formează inele octaatomice cu diverse conformații. Numeroase studii (vezi de ex. [302, 2874, 2875]) se ocupă de structura acestor inele. Aceeași înlănțuire inelară octaatomică o realizează și anionul fosfimic [2009, 2085, 2873] și fosfamul $(PN_2H)_n$ formați din inele octaatomice [2872] (v. și p. 610 și 612).

Într-o sare de sodiu, complexă, anionul *hexametafosfat* se coordinează, pe lîngă apă la cationi, unii dintre ei fiind cu N.C. = 8 [327].

Cationul de potasiu în *polimetafosfat* este coordinat cu cîte 7 și 8 atomi de oxigen, $(KPO_3)_n$ [1510].

În sărurile de neodim ale acizilor diclor- și dibrom-hipofosforic, $Nd(O_2PCl_2)_3$ și $Nd(O_2PBr_2)_3$ [2638], anionii formează inele octaatomice.

7.3.8. ORTOARSENIATUL, $AsO_4^{3\ominus}$

Analog fosfatului, arseniatul poate forma compuși cu aceeași structură ca și fosfații, uneori chiar în amestecuri izomorfe. Astfel se cunosc arseniați cu structură de *zircon* sau variante deformate ale acestuia:

$MAsO_4$: M = Sc, Sm—Lu, Bi [2693], Y [2692, 2693, 3161], La, Ce [2689, 2693], Pr [2690, 2692, 2693], Nd [2691, 2692, 2693], Pm [3136].

Scanned with OKEN Scanner

Aceeaşi reţea o au şi unele săruri duble :

$Ca_2[B(OH)_4][AsO_4]$ [2404], $M^{II}Th[AsO_4]_2$: M^{II} = Ca, Sr, Ba, Cd, Pb [2696].

Arseniatul secundar, dihidratat de calciu are structura gipsului : $CaHAsO_4 . 2H_2O$ [951, 2915], iar anhidru are aceeaşi reţea ca şi anhidritul, $CaSO_4$, : $CaHAsO_4$ [952].

Se cunosc arseniaţi complecşi cu structura *granaţilor* :

$[NaCa_2]M_2(AsO_4)_3$: M = Mg [1444, 2698], Mn [1444, 1848].

Magneziul şi manganul se pot substitui izomorf formînd toată gama de soluţii solide posibile, formulele de mai sus fiind limitele acestora [481, 1850, 2915]. Alţi granaţi cu arseniat sînt :

$[NaCa_2]M_2(AsO_4)_3$: M=Co, Ni [2698, 2699], Mg [2699]
$[MCa_2][LiM](AsO_4)_3$: M=Mg, Co, Ni [2698, 2701]
$Na_3Cr_2(AsO_4)_3$ [2698, 2700]
$Na_3Fe_2(AsO_4)_3$ [2700]

Litiul poate ocupa poziţii de octacoordinare în reţeaua granaţilor, ca în $[LiCa_2][M^{II}_2](AsO_4)_3$: M^{II} = Mg, Co, Ni [2701] ceea ce are loc şi în unii compuşi nestoechiometrici

$$[Li_{1-x}Ca_{2+x}][Li_xM^{II}_{2-x}](AsO_4)_3 ; M^{II} = Mg, Co, Ni, 0 \leqslant x \leqslant 0{,}4 \text{ [2701]}$$

iar dacă M^{II} = Co, se pot observa şi substituţii Co—Li [2701].

În structuri mai complexe calciul, itriul şi plumbul sînt octacoordinaţi în compuşii :

$Ca_3(AsO_4)_2$ [1150], $Ca_2Co(AsO_4)_2 \cdot 2H_2O$ [2134], $Mn_2Y(OH)_4AsO_4$ [2081], $Fe_2Pb(OH)_2(AsO_4)_2$ [967], $Ca_3[Ti,Sn][As_3SiBeO_{10}]_2$ [534].

Calciul şi plumbul par a fi octacoordinaţi în următorii arseniaţi bazici :

$CaM^{II}(OH)AsO_4$: M^{II} = Mg, Cu, Zn ; $PbCu(OH)AsO_4$; $PbZn(OH)[(V,As)O_4]$ [2923]

7.3.9. STIBIATUL(V)

Acest anion nu cunoaşte forma $SbO_4^{3\ominus}$ în structuri octacoordinate, tendinţa mare de a se coordina octaedric (asemănător cu telurul şi cu iodul) face ca metastibiatul $SbO_3^{\ominus}$ să fie în realitate un polistibiat $(SbO_{6/2})_n^{n\ominus}$. Un astfel de ion polimer există în reţele de tip piroclor, în care un atom de oxigen este necoordinat la stibiu, avînd formula generală

$M^{II}_2Sb_2O_7$ [521, 1849, 2048, 2663, 2915, 2921].

Cationii M^{II} pot fi de Ca, Sr, Cd, Pb şi cîteodată Mn şi Fe care substituie izomorf ionii bivalenţi de mai înainte.

Se cunosc piroclori şi cu alte metale, cu anionul stibiat, ca de pildă :

$NaSb^{III}Sb^{V}_2O_7$ [3018], Ln_2FeSbO_7 : Ln = Sm—Lu, Y [430] şi Ln_2LnSbO_7 : Ln = =Nd—Yb [2151].

Scanned with OKEN Scanner

Stibiatul poate participa nestoechiometric și în rețeaua granaților $Y_{3-2x}Ca_{2x}Fe_{5-x}Sb_xO_{12}$ [2319], iar oxizii micști cu uraniu(V), de compoziţiile $USbO_5$ și USb_3O_{10} [1169], au rețele foarte îndeaproape înrudite cu aceea a α-UO_3.

7.4. GRUPA IV A

7.4.1. OXIDUL DE CARBON, CO

Este un ligand care alături de alții poate realiza structuri octacoordinate la unele metale tranziționale. Astfel, parteneri pot fi înșiși atomii metalici ca în hexadecacarbonilul de hexarodiu (v. și p. 541):

$Rh_6(CO)_{16}$ [693]

în care coordinanța 8 se însumează de la 2 CO terminali, 2 CO de punte și 4 Rh din octaedrul Rh_6. Pe lîngă CO și atomii metalici liganzii parteneri în compuși de reniu octacoordinat sînt hidrogenul și un carboran:

$[Re(CO)_4H]_3$ [1398, 2821], $[B_9C_2H_{11}Re(CO)_3]^{\ominus}$ [3300].

Într-un compus de ruteniu, partenerii sînt carbonul și mesitilena

$Ru_6C(CO)_{14}[C_6H_3(CH_3)_3]$ [1936],

(v. p. 535) ca și în compuși de Fe similari (p. 532 și 533) iar într-un intermediar sugerat pentru osmiu, 4 liganzi monodentați diferiți

$Cl(CO)[(C_6H_5)_3P]_3OsHD_2$ [3054].

Oxidul de carbon poate fi partener de coordinare în compușii organo-metalici de tip *sandwich* ai unor elemente din subgrupele IV B—VI B

$(\pi\text{-}C_5H_5)_2M(CO)_2$: M = Ti, Zr, Hf, V, Mo, W [3226].

Tetrasulfura de tetraazot și oxidul de carbon dau polimeri cu fierul și cobaltul

$Fe(CO)N_4S_4$ și $Co_2(CO)N_4S_4$ [464].

Dimeri, probabil cu metale octacoordinate, se formează în complecși cu oxidul de carbon, iodul și unii compuși heterociclici:

$\{[L]M(CO)_3I_2\}_2$: L = [dipy], [ophen], M = Mo, W [252].

Cuști de tip cuban se formează în compuși de molibden, reniu, ruteniu și osmiu ce constituie tetramerii următori:

$\{Cs[Mo(CO)_3(OH)]\}_4$ [1704], $[(R-N{\equiv}N)Mo(CO)_2(OH)]_4$: (R = *o*-,*p*-ClC_6H_4, *o*-,*p*-BrC_6H_4, *o*-$C_6H_4OCH_3$ [1704]; $[HRe(CO)_3]_4$ [2596]; $[H_3C-SRe(CO)_3]_4$ [1963]; $[F_2Ru(CO)_3]_4$ [2284]; $[OOs(CO)_3]_4$ [427].

7.4.2. CARBONATUL, $CO_3^{2\ominus}$

Izoster cu azotatul, anionul $CO_3^{2\ominus}$ formează rețele în care unii cationi sînt octacoordinați, ca de pildă în sărurile :

$2K_2CO_3.3H_2O$ [1407], $Na_2Ca(CO_3)_2.2H_2O$ [685].

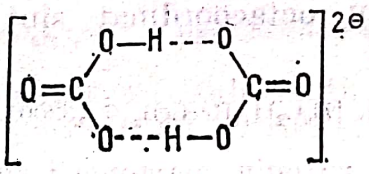
În carbonatul dublu de calciu și sodiu numai calciul este coordinat antiprismatic, sodiul fiind plasat în goluri octaedrice deformate. Numere de coordinație mari există și în fluoro-carbonatul de ceriu(III) și bariu :

$BaCe(CO_3)_2F$ [924] .

Carbonatul acid de rubidiu conține rubidiul cu coordinanța 8 iar anionii sînt constituiți în dimeri, cu *inele octaatomice* :

$RbHCO_3$ [1588]

în care legăturile de hidrogen produc dimerizarea anionilor



Coordinanța în sarea $Ca_2Na_2(CO_3)_3$ [777] este pentru Ca 9, pentru Na_I 8 și pentru Na_{II} 6.

O sare complexă de calciu și mangan(IV) are calciul la coordinanța 8 :

$Ca_3Mn(SO_4)(CO_3)(OH)_6.12H_2O$ [1168].

Într-un carbonat complex de lantanide, elemente alcalino-pămîntoase și sodiu, există două coordinanțe pentru cationi, 8 și 10 :

$\underbrace{(Na,Ca)_3}_{N.C.=8}\underbrace{(Ca,Sr,Ba,Ln)_3}_{N.C.=10}(CO_3)_5$ [3096, 3097)].

Poliedrul de octacoordinare este *prisma trigonală+2* pentru Na și Ca iar pentru ceilalți cationi revine coordinarea *dodecaedrică+2* ca și în carbonatul de lantan [2760], poliedrul avînd două fețe pătratice și 12 fețe triunghiulare.

Coordinarea dodecaedrică îi revine atît calciului cît și itriului și lantanidelor într-un tetrametasilicato-carbonat hidratat :

$Ca_2(Y,Ln)_2(Si_4O_{12})CO_3.H_2O$ [2570, 3094].

Dodecaedrii calciului sînt mai voluminoși și mai distorsionați decît cei ai itriului și ionilor lantanidici în concordanță cu așteptările, conform cărora calciul avînd două sarcini formale pozitive este mai puțin dezecranat decît cationii trivalenți, din care cauză norul electronic de legătură pe cele 8 direcții este mai puțin dens, ceea ce permite distanțe și distorsionări mai mari (v. și p. 314).

Scanned with OKEN Scanner

Este interesantă structura carbonatului de lantan octahidratat în care ionul $La^{3\oplus}$ este anturat *dodecaedric+2* de 10 atomi de oxigen. Cele două vîrfuri suplimentare apar prin dedublarea a două vîrfuri *B* diagonal opuse rezultînd poliedri cu 12 feţe triunghiulare şi două feţe pătratice [2760, 3096, 23097] (v. p. 338).

Se cunosc numeroşi tetracarbonato-complecşi care derivă de la lantanide şi de la itriu, scandiu, unele actinide, zirconiu, hafniu sau molibden. :

$Ln(CO_3)_4^{5\ominus}$ [1022, 1023, 1024, 1025, 2751, 2752]; $Y(CO_3)_4^{5\ominus}$ [1014]; $Am(CO_3)_4^{5\ominus}$ [782]; $Na_5[Sc(CO_3)_4].2H_2O$; $N.C._{Sc} = 8$, $N.C._{Na} = 6$ [3312]; $M(CO_3)_4^{4\ominus}$: M = Th [2578], U [1145], Pu [782, 1063, 1064], Zr, Hf [930], Mo [2870]; $K_4[Zr(CO_3)_4].2H_2O$ [2381], $[H_2N{=}C(NH_2)_2]_4[Zr(CO_3)_4].H_2O$ [2381, 3091].

Este de remarcat faptul că, la coordinare numărul de $4CO_3^{2\ominus}$ este o limită superioară pentru zirconiu, molibden şi lantanidele mai grele ca Eu [2038] sau Gd [2136], limită care se depăşeşte cu uşurinţă de către lantanidele de la începutul seriei cît şi de actinide. Astfel, ceriul(IV) [1144, 1145, 3091] ca şi uraniul(IV) [1145] şi toriul [3091] coordinează 5 şi chiar 6 anioni $CO_3^{2\ominus}$, iar plutoniul [1063] poate complexa pînă la $8CO_3^{2\ominus}$.

Dintre carbonato-complecşii micşti cu anionul $F^{\ominus}$ sînt probabil octacoordinaţi unii ioni lantanidici şi zirconiul în complecşii :

$[Ln(CO_3)_3F_2]^{5\ominus}$: Ln = Pr, Nd, Er [1063] şi $(NH_4)_4[Zr(CO_3)_2F_4]$ [3295].

Hidroxo-tetracarbonato-complecşii unor lantanide sînt probabil cu N.C. = 9; şi anume $[Ln(OH)(CO_3)_4]^{6\ominus}$: Ln = Sm, Eu [2751].

S-au preparat săruri ale ceriului(IV) coordinat cu anionul peroxo şi trei anioni carbonat :

$MCe(O_2)(CO_3)_3.nH_2O$: M = K_4, n = 6; M = $[H_2NC(NH_2)_2]_3K$, n = 4; M = $[H_2N{=}C(NH_2)_2]_4$, n = 0 şi 1 [2382].

Hidroxo-tricarbonato-complexul de zirconiu în sarea tripotasică trihidratată $K_3[Zr(OH)(CO_3)_3]\cdot 3H_2O$ [3091] conţine anionul dimer $[(CO_3)_3Zr(OH)_2Zr(CO_3)_3]^{6\ominus}$ [1154, 1156] din care cauză formularea corectă este : $K_6[Zr_2(OH)_2(CO_3)_6]\cdot 6H_2O$.

Aceeaşi structură are şi sarea analoagă de amoniu $(NH_4)_6[Zr_2(OH)_2(CO_3)_6]\cdot 3H_2O$ [1155].

S-au preparat numeroase combinaţii complexe care pe lîngă carbonat mai conţin oxalat şi sulfat coordinaţi la ceriu(IV) [1145]; oxalat [1136, 1137, 2064] şi oxalat şi sulfit de toriu [911], oxalat şi sulfat de uraniu(IV) [1145].

Se cunosc foarte mulţi complecşi ai uraniului cu carbonatul. Într-un articol [556] se trec în revistă aceşti compuşi folosindu-se 286 de referinţe.

Carbonatul de uranil, UO_2CO_3 [606, 1009], ca şi cei de plutonil şi americil, MO_2CO_3 : M = Pu, Am [1794], sînt alcătuiţi din straturi de bipiramide hexagonale *plane*. Aceeaşi structură revine sărurilor complexe de plutonil(I) şi americil(I) : $KPuO_2CO_3$ [898], $RbAmO_2CO_3$ [898] cît şi dicarbonato-complecşilor de uranil(II), plutonil(II) şi americil(II) : $K_2[MO_2(CO_3)_2]$: M = U, Pu, Am [898] (v. p. 456).

Ionii tricarbonato-uranilici, izolați, de formă plană-bipiramidală $[UO_2(CO_3)_3]^{4\ominus}$ [782, 1727, 2312, 2380, 2861] generează numeroase săruri, (v. p. 457) ca de pildă :

$M[UO_2(CO_3)_3].nH_2O$: M = Na_4, n = 0 [326, 2298, 2299]; K_3Na, n = 0 [1952, 1953]; K_4 [60, 292, 293, 593]; K_4, n = 2 [408]; $(NH_4)_4$ [292, 1494, 1738]; Tl_4 [251]; Mg_2, n = 18 [584]; Ca_2, n = 9 [1494]; Ca_2, n = 10 [87, 2660]; Sr_2, n = 9 [1494]; Sr_2, n = 10 [336]; Ba_2, n = 5 [1494]; Ba_2, n = 6 [1301]; Co_2, n = 2; Ni_2, n = 8; Cu_2, n = 1 [1494];

$Ca(OH_2)_8[UO_2(CO_3)_2(H_2O)_2]$ [334];

$Ba[UO_2(CO_3)_2(H_2O)_2]nH_2O$: n = 3 și 6 [335].

În alți complecși carbonato-uranilici N.C. al uraniului este mai puțin clar [586, 588, 1494, 1634, 1957].

Neptunilul(I) și (II) formează de asemenea tricarbonato-complecși în sărurile : $M^I_n[NpO_2(CO_3)_3]$: M^I_n = K_5, Cs_5 [1152], K_4 [1151].

În soluție s-a evidențiat ionul tricarbonato-plutonilic(II) $[PuO_2(CO_3)_3]^{4\ominus}$ [1540].

Deși carbonatul este un bun donor, nu totdeauna este coordinat la ionul metalic. De pildă, carbonatul de taliu(I) complexat cu 4 moli tiouree conține taliul octacoordinat numai cu S, carbonatul fiind inclus în rețea prin legături de hidrogen : $Tl_2[S{=}C(NH_2)_2]_4CO_3$ [354].

Complecșii octacoordinați pe care îi formează derivații funcționali ai acidului carbonic se tratează în capitolul **8** (p. 820–824).

7.4.3. ORTOSILICATUL, $SiO_4^{4\ominus}$

Două tipuri importante de rețele cu octacoordinanță sînt constituite cu anionul $SiO_4^{4\ominus}$. Un tip, este cel al zirconului în care se înlănțuie tetraedrii de SiO_4 cu dodecaedrii unui metal tetravalent și octacoordinat în raport de 1 : 1 (v. p. 205 și u.), iar cel de-al doilea tip este acela al granaților în care rețeaua este alcătuită din tetraedri de SiO_4, octaedri de metale trivalente și dodecaedri de metale bivalente în raport de 3 : 2 : 3 (vezi p. 215 și u.). Ambele structuri au devenit structuri de referință. Metalele tetravalente care formează o rețea de tip zircon sînt zirconiul, hafniul și actinidele de la toriu la americiu, în ortosilicații respectivi :

$MSiO_4$: M = Zr [317, 1281, 1683, 2692, 2929, 3069, 3071, 3256], Hf [2602], Th [1552, 2224, 2689, 2929], Pa, Np, Pu, Am [1552], U [1552, 2929].

Formarea soluțiilor solide între silicații de zirconiu și hafniu sau între silicații de toriu și uraniu(IV) cu fosfații lantanidelor face ca în natură să se găsească minereuri de compoziție deosebit de complexă, dar structural unitare, așa încît se pot formula astfel [2929] : $(Zr, Hf)SiO_4$; $(Th, U)SiO_4$; $(Zr, Ln)(Si, P)O_4$; $(Th, Ln)(Si, P)O_4$ etc.

Compoziția se mai poate complica și cu anioni de niobați, tantalați, molibdați și wolframați în structură de zircon, ca de pildă : Y_2SiMoO_8 [329] sau în structuri distorsionate $Ln_2M^{IV}M^{VI}O_8$: Ln = Y, La, Gd, Lu ; M^{IV} = Si, Ge, Ti ; M^{VI} = Mo, W [329].

Scanned with OKEN Scanner

Clasa granaţilor este complicată de asemenea, din cauza multiplelor posibilităţi de substituţie izomorfă, sau chiar cu goluri neocupate.

Principalii indivizi chimici, care pot constitui soluţii solide prin substituţie izomorfă, sînt următorii :

$M_3^{II}M_2^{III}(SiO_4)_3$: M^{II} = Mg, M^{III} = Al [677, 1073, 1988, 1990, 2915], Fe, Cr [677], Ca, Al [301, 677, 851, 1066, 1988, 1990, 1991, 2360, 2915], Ca, Sc [2014, 2015], Ca, Cr [677, 851, 1066, 1988, 1990, 1991, 2015, 2017, 2915], Ca, Fe [301, 677, 851, 1066, 1445, 1988, 1990, 1991, 2015, 2915], Ca, Ga [2015], Mn, Al [677, 1204, 1385, 1386, 1988, 1990, 2915], Mn, Fe [677], Fe, Al, [677, 1988, 1990, 2915], Cd, Al [1389].

Anionul $SiO_4^{4\ominus}$ poate fi înlocuit parţial (şi total) cu cîte 4 $OH^{\ominus}$ sau $FeO_4^{5\ominus}$ ca în compuşii :

$Ca_3Al_2(OH)_8(SiO_4)$ [2360], $Ca_3Al_2(OH)_4(SiO_4)_2$ [677, 2220, 2915],

$Ca_3Fe(OH)_4(SiO_4)_2$ [1646],

$Ca_3Ti_2(FeO_4)_2(SiO_4)$ şi $Ca_3Zr_2(FeO_4)_2(SiO_4)$ [1445]

$YFe_x^{II}Fe_{5-2x}^{III}Si_xO_{12}$ [1676]

Substituţiile izomorfe pot avea loc în toate tipurile de goluri iar indivizii ce alcătuiesc granatul se pot da în procente [2221]. Dacă de pildă are loc o substituţie numai în golurile octaedrice, atunci pot exista soluţii solide ca în granatul de calciu, fier şi aluminiu, $Ca_3Fe_{2-x}Al_x(SiO_4)_3$ [2138], în care $\frac{x}{2}100$ este procentul de granat de aluminiu şi calciu, în cel de fier şi calciu.

Ortosilicatul de itriu, de alte lantanide, de europiu şi de bismut au tot structură de granat cu goluri neocupate : $M_4(SiO_4)_3$: M = Y, Tb—Yb [369], Eu [3012], Bi [1580], la fel ca şi ortosilicaţii bazici şi disilicaţi ai unor lantanide [3012]. S-a preparat şi un silicato-divanadat : $Mn_3Cu_2SiV_2O_{12}$ [1387].

Numeroase lucrări se ocupă de silicato-granaţi [2173, 2174] în special în sisteme ce formează soluţii solide [654, 1390, 2140, 2175, 2633, 2941, 3233].

Calciului îi revine coordinanţa 8 în *metasilicatul* obţinut la 65 kbari, $CaSiO_3$ [3019], în metasilicatul dublu de calciu şi magneziu, $CaMg(Si_2O_6)$ [2915, 3117], şi într-un alumino-silicat de calciu şi sodiu, $[Ca,Na_2]Al_2Si_7O_{18} \cdot 6H_2O$ [1994].

Aceeaşi coordinaţie revine calciului în unele tipuri de azbest natural şi sintetic, poziţiile Ca fiind înlocuibile cu Mn [2635].

Calciul este octacoordinat într-un borosilicat bazic,

$Ca(OH)BSiO_4$ [1446, 2279, 2932]

şi în mulţi alţi silicaţi complecşi [181, 395, 534, 937, 938, 2093, 2631, 2930, 3115, 3116].

O structură în care se realizează coordinanţa dodecaedrică pentru toţi cationii este aceea a unui tetrametasilicato-carbonat hidratat de dicalciu, itriu şi lantanid,

$Ca_2(Y,Ln)_2Si_4O_{12}CO_3 \cdot H_2O$ [2570, 3094].

Un alt silicat complex conține cationi octacoordinați, cei subliniați, în formula următoare :

$\underline{Na_2}(Na,Mn)(\underline{Sr},\underline{Ca})\underline{Ln}(Mg,Mn,Fe,Zn)[Si_6O_{17}]$ [2832]

Sodiul are coordinanța 8 într-un alumino-silicat, $NaAlSi_2O_6$ [2405], iar potasiul în tetrametasilicatul acid, $K_4[HSiO_3]_4$ [1328].

Într-un zirconato-hexasilicat, $K_{1,7}Na_{0,3}ZrSi_6O_{15}$ [984], poliedrii de $(K,Na)O_8$ țin laolaltă structurile formate din SiO_4 și ZrO_6.

Sodiul se găsește octacoordinat în compușii :

$Na_8[SO_4Al_6Si_6O_{24}]$ [2674], $Na_2Fe_5TiSi_6O_{20}$ [535], $(NaCa)MSi_2O_7$: M = Al, Ga [2631], iar în hexametasilicatul $Na_6Cd_3[Si_6O_{18}]$ [2793] există 4 atomi de Na cristalografic diferiți : Na_I cu N.C. = 7, Na_{II} și Na_{III} cu N.C. = 6 și Na_{IV} cu N.C. = 8.

Coordinanță variabilă au și unele lantanide în silicații lor, de pildă :

$Pr_2Si_2O_7$: Pr_I cu N.C. = 7, Pr_{II} cu N.C. = 8, Pr_{III} cu N.C. = 9 și Pr_{IV} cu N.C. = 9 [939](la temperatură ridicată N.C.=8) în $Nd_2Si_2O_7$, N.C. = 8 [2825], iar în Eu_2SiO_4 : Eu_I are N.C.= 8, Eu_{II} are N.C. = 10 [937–38].

Toriul și plumbul sînt octacoordinați în următorii silicați :

$K,Th[Ca,Na]_2[Si_8O_{20}]$ [2050], $Pb_2M_2Si_2O_9$: M = Mn, Fe și Mn–Fe [1034].

Acești compuși de plumb cît și soluția lor solidă conține plumbul coordinat dodecaedric, întrucît este descris a avea 4 legături scurte în rețea.

Silicatul formează în numeroase structuri inele octaatomice, de pildă în ultramarin [1513, 2917], zeoliți [396, 2931] și alții [472, 2831, 2916, 2918, 2919]. În mulți zeoliți s-a găsit calciu octacoordinat [1565, 2806].

S-a preparat un feldspat sinetic cu galiu, $Na[GaSi_3O_8]$ [2308].

7.4.4. ORTOGERMANATUL(IV), $GeO_4^{4\ominus}$

Ca și anionului $SiO_4^{4\ominus}$, germanatului nu-i sînt caracteristice săruri curente cu anioni izolați.

În structura unor rețele însă se întîlnește mai frecvent. Astfel este structura *zirconului* și a formelor sale distorsionate pentru germanații unor actinide tetravalente, cum sînt $MGeO_4$:

M = Th, Pa, Np, Am [1552], Th [231].

Aceeași structură distorsionată (de tip scheelit sau fergusonit) o au unele săruri duble de lantanide :

$Ln_2M^{IV}M^{VI}O_6$: Ln = Y, La, Gd, Lu ; M^{IV} = Si, Ge, Ti ; M^{VI} = Mo, W [329]

Mulți *granați* sintetici s-au obținut cu anionul $GeO_4^{4\ominus}$, ca de pildă :

$M_3M'_2(GeO_4)_3$:M = Ca, M′ = Sc [2014, 2015], Ca,Cr ; Ca,Ga ; Mn,Cr ; Mn,Ga ; Cd,Sc ; Cd, Cr ; Cd, Ga [2015], Ca, Fe [1787, 2015, 2017] ; Ca,Y [1441, 2014] ; Ca, Mn [2359] ; Ca, Dy–Lu ; Ca, In ; Sr, Sc ; Sr, Y ; Sr, Ho ; Sr, Er ; Sr, Tm ; Sr, Lu ; Sr, In [2014 ; Sr, Yb [1443, 2014] ; Mn, Fe [1767, 2015] ; Cd, V [2017] ; Cd, Fe [2015, 2017].

Scanned with OKEN Scanner

S-au obţinut granaţi cu germanat în soluţii solide [230, 1388, 1390, 1783, 1784] ca în granaţi alcalini şi lantanide, cum sînt :

$Na_{1,5}Ln_{1,5}Cr_2Ge_3O_{12}$; Ln = Sm—Yb, Y [2021]

Compusul $Ca_4Zr(GeO_4)_3$ are de asemenea structură de granat prin faptul că un sfert din atomii de calciu ocupă goluri octaedrice ca şi zirconiul, astfel că formula corectă este următoarea :

$Ca_3[CaZr](GeO_4)_3$ [1059].

Granaţii $Sr_3(Yb,Lu)_2(OH)_{12}$ şi $Sr_3Yb_2(GeO_4)_3$ formează soluţii solide între limitele $Sr_3Yb_2(OH)_8GeO_4$ şi $Sr_3Yb_2(OH)_{11,2}(GeO_4)_{0,2}$ [1445].

Intermediari în seria $Ca_3Al_2Ge_3O_{12}$ şi $Ca_3Al_2(OH)_{12}$, s-au obţinut hidrogranaţii următori :

$Ca_3Al_2(GeO)_4)_{2,2}(OH)_{3,2}$ şi $Ca_3Al_2(GeO_4)_{1,2}(OH)_{7,2}$ [653]

Metagermanatul de bariu, forma de temperatură înaltă conţine bariul octacoordinat $BaGeO_3$ [2877].

Germanatul, în care acest element este conţinut coordinat octaedric, se întîlneşte în multe reţele de tip *piroclor* [528, 1618, 1702, 2048, 2735].

S-au obţinut şi s-au studiat germanaţi analogi feldspaţilor :

$MAlGe_3O_8$: M = Na, K, Rb [1593, 2309]

Tiogermanatul asigură coordinanţa 8 şi 9 bariului în ortotiogermanatul acestuia, Ba_2GeS_4 [2335].

7.4.5. ORTOSTANATUL(IV), $SnO_4^{4\ominus}$

Se întîlneşte într-o structură de tip granat $Ca_3Ga_2(SnO_4)_3$ [2014], şi în unele soluţii solide cu această reţea $Y_{3-x}Ca_xFe_{5-x}Sn_xO_{12}$ [2319] dar tendinţa mare de a se coordina octaedric (ca şi Sb, Te şi I) îl situează de preferinţă în structuri octacoordinate, de tip piroclor :

$M_2^{III}Sn_2O_7$: M^{III} = La, Pr—Lu, Y [432]

$M^{II}M^{III}SnM^{V}O_7$: M^{II} = Ca, Sr, Ba, Cd, Pb ; M^{III} = La, Sm, Bi ; M^{V} = Nb, Ta [264]

$Pb_2Sn_2O_6xH_2O$: $x \cong 0,7$ [2090]

structuri în care se pot realiza şi soluţii solide, ca de pildă :

$(M'_{1-x}M''_x)_2Sn_2O_7$: M' = Yb, M'' = Sc ; Y, In ; Y, Bi [432]

M_2SnTiO_7 M_2 = Nd_2, Ho_2, YHo [432]

$M_2(Sn_{1-x}Ti_x)_2O_7$: M = Y, La [432]

Structură de piroclor are şi stanatul de scandiu $Sc_4Sn_3O_{12}$ [432].

Tetratiostanatul de bariu, Ba_2SnS_4 [2940], conţine tetraedri izolaţi SnS_4 iar bariul are N.C. = 8 şi 10.

Scanned with OKEN Scanner

7.4.6. PLUMBATUL(IV)

Formează o rețea de piroclor cu lantanidele :

$Ln_2Pb_2O_7$: Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd [2810].

7.5. GRUPA III A

7.5.1. TETRAHIDROXOBORATUL, $[B(OH)_4]^{\ominus}$

Din descrierile existente pentru structura sărurilor de calciu și de stronțiu se pare că sînt de tip *zircon* :

$M[B(OH)_4]_2.nH_2O$: M = Ca, n = 0 [2217, 3309, 3310], Ca, n = 2 [2219], Sr, n = 0 [2404].

Această afirmație este întărită și de faptul că arseniato-tetrahidroxoboratul de calciu este de tip zircon : $Ca_2B(OH)_4(AsO_4)$ [2404].

Este de așteptat ca dodecaedrii formați de anionul $B(OH)_4^{\ominus}$ să aibă alte dimensiuni decît cei alcătuiți de $AsO_4^{\ominus}$, ceea ce se și confirmă experimental întrucît există două tipuri de goluri dodecaedrice pentru Ca care diferă între ele prin mărime (distanțe Ca—O).

Alți borați care conțin calciu octacoordinat, sînt :

$Ca[B_2O_2(OH)_4]$ [2738] ; $CaMg[B_3O_4(OH)_3]_2.3H_2O$ [2569]

$M_2[B_3O_3(OH)_5]_2.nH_2O$: M_2 = CaMg, n = 6 ; CaMg, n = 2 ; Ca_2, n = 2 ; Ca_2, n = 8 ; Ca_2, n = 0 [1693]

$Cu[B_3O_5(OH)]$ [902, 1640]

Potasiul este octacoordinat în borații :

$K_2[B_5O_8(OH)].2H_2O$ [1902], $K[B_5O_6(OH)_4].2H_2O$ [3289], $KMg_2H[B_{12}O_{16}(OH)_{10}].4H_2O$ [683, 684], iar amoniul în β-$(NH_4)[B_5O_6(OH)_4].2H_2O$ [1996]. Calciul este octacoordinat și într-un borosilicat : $Ca[B(OH)SiO_4]$ [1446, 2279].

Oxo-borații asigură de asemenea în unele structuri coordinanța 8 unor cationi. Astfel, $TaBO_4$ [231] este probabil de tip zircon. Sodiul are coordinanțele 6, 7 și 8 în compusul $Na_2[B_6O_{10}]$ [1682], iar potasiul coordinanța 8 în α-$K_2[B_{10}O_{16}]$ [1681].

În ortoboratul tricalcic cationul este octacoordinat : $Ca_3(BO_3)_2$ [2673], iar în metaborații de calciu și stronțiu cationul are N.C. = 8 și 10 : CaB_2O_4 [767, 1905], SrB_2O_4 [767].

S-au obținut ortoborați de fier(III) și lantanide în care lantanidele sînt cu coordinanța 8 :

$LnFe_3B_4O_{12}$: Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho și Y [1511], ca și $GdGa_3B_4O_{12}$ [1511].

Anionul borat poate forma un ester dcosebit, $C[B(OCH_3)_2]_4$ [1947], și o sare complexă în care este probabil dodecaedric : $Cs[B(OCOCF_3)_4]$ [1270].

Scanned with OKEN Scanner

7.5.2. „ORTOALUMINATUL", $AlO_4^{5\ominus}$ ŞI HEXAHIDROXO-ALUMINATUL, $Al(OH)_6^{3\ominus}$

Anionul $AlO_4^{5\ominus}$ se poate forma într-o reţea de tip granat în care, pe lîngă poziţiile tetraedrice, aluminiul ocupă şi pe cele octaedrice iar cele dodecaedrice se ocupă de itriu şi lantanide:

$Ln_3Al_2(AlO_4)_3$: Ln = Y [146, 369, 577, 913, 1060, 1906, 2016, 2139, 2360, 2712], Ln [2016], Gd [1060], Gd, Yb, Lu [913], Tb, Ho [1257], Tm [2632], Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb [369].

Aluminatul poate forma soluţii solide cu galatul, $GaO_4^{5\ominus}$, determinările de structură fiind făcute asupra compuşilor:

$Y_3Al_{5-c}Ga_cO_{12}$: c = 1, 2, 3 şi 4 [1904]

S-a constatat că galiul preferă poziţiile tetraedrice astfel că cei 4 compuşi se formulează:

$Y_3Al_2(AlO_4)_2(GaO_4)$, $Y_3Al_2(AlO_4)(GaO_4)_2$, $Y_3Al_2(GaO_4)_3$, $Y_3[Al,Ga](GaO_4)_3$

S-au studiat şi numeroase sisteme nestoechiometrice de alumino-galaţi de itriu: $Y_3(Al,Ga)_5O_{12}$ [184, 185, 478], de lantanide $Ln_3(Al,Ga)_5O_{12}$: Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy [478] ca şi aluminaţii de itriu şi lantanide:

$(Y,Nd)_3Al_2Al_3O_{12}$ [183]

$(Y_{1-x}Nd_x)_3Al_2Al_3O_{12}$: $0 \leqslant x \leqslant 0{,}6$ [518]

$Y_{3-x}Ln_xAl_2Al_3O_{12}$: Ln = Nd, Sm—Yb; x = 0,25 [103]; x = 0,05 [104]

S-au preparat şi alumino-feraţi similari, de pildă:

$Y_{3-x}Gd_xFe_{5-y}Al_yO_{12}$ [2319] ca şi alumino-silicaţi de itriu şi magneziu:

$Y_3[Mg_xAl_{2-x}][Al_{3-x}Si_x]O_{12}$: $x \leqslant 1{,}7$ [2140]

$Y_{3-x}Mg_x[Mg_yAl_{2-y}][Al_{3-(x+y)}Si_{x-y}]O_{12}$: $x < 0{,}8$; $y < 1{,}0$ [2941]

Un alumino-telurat de sodiu are de asemenea reţeaua granaţilor: $Na_3Te_2Al_3O_{12}$ [1538, 2019].

Anionul hexahidroxo-aluminat formează reţea de tip granat cu calciul, golurile tetraedrice fiind libere şi sarcina este purtată de cîte 4 protoni pentru fiecare gol tetraedric fără ca să se stabilească legături de hidrogen ($OH^\ominus$ se bucură de rotaţie liberă la temperatura ambiantă). Formularea ca sare de hexahidroxo-aluminat: $Ca_3[Al(OH)_6]_2$ nu reflectă apartenenţa la structura granaţilor de aceea se preferă următoarea formulare: $Ca_3Al_2(OH)_{12}$ [404, 996, 3151] sau, şi mai bine, reprezentînd şi golul tetraedric (□):

$Ca_3Al_2(□)_3[(OH)_4]_3$ [2697].

S-a sintetizat şi „hidrogranatul" de stronţiu şi de bariu

$Sr_3Al_2(□)_3[(OH)_4]_3$ [2697] şi $Ba_3Al_2(□)_3[(OH)_4]_3$ [1101].

Scanned with OKEN Scanner

Anionul hexahidroxo-aluminat formează săruri de bariu şi cu alte structuri. Astfel, în α-$Ba_2[Al_4(OH)_{16}]$ [1101] există o cuşcă tetraedrică formată din 4 octaedri cu muchii comune iar în $Ba_2[Al_2(OH)_{10}]$ [1101] sînt asociaţi cîte doi octaedri printr-o muchie comună.

Grupul anionic AlO_4 intră în compoziţia alumino-silicaţilor în care se regăsesc de multe ori cationi octacoordinaţi. Un exemplu este acela în care sodiul este coordinat cu atomi de oxigen plasaţi la vîrfurile unui cub deformat: $Na_8[SO_4(Si_6Al_6O_{24})]$ [2674].

Se cunosc compuşi cu aluminat analogi silicaţilor. Astfel, compusul $4CaO \cdot 3Al_2O_3$ [2375] este analogul aluminic al sodalitului, iar un feldspat sintetic cu aluminiu şi germaniu este $RbAlGe_3O_8$ [2309]. Tetraamido-aluminatul de potasiu $K[Al(NH_2)_4]$ [412] conţine potasiul octacoordinat, probabil într-o reţea de tip zircon sau scheelit.

7.5.3. „ORTOGALATUL"(III), $GaO_4^{5\ominus}$ ŞI HEXAHIDROXO-GALATUL(III), $[Ga(OH)_6]^{3\ominus}$

Structura în care anionul galat $GaO_4^{5\ominus}$ (ca şi $AlO_4^{5\ominus}$) poate exista, este cea de granat. Galaţii de itriu şi de lantanide sînt compuşi tipici:

$Y_3Ga_2(GaO_4)_3$ [477, 577, 886, 913, 1060, 1906, 2016, 2235]

$Ln_3Ga_2(GaO_4)_3$: Ln = Pr, Nd, Sm, Gd—Er [477, 2016], Eu [477, 2016, 2632], Gd [405, 1060], Nd [405], Tm [477, 2016, 2632], Yb [477, 913, 2016, 2632], Lu [477, 913, 2016]

Un granat în care galiul ocupă numai poziţiile tetraedrice este cel de telur şi sodiu: $Na_3Te_2Ga_3O_{12}$ [1538, 2019], iar cel de telur şi calciu conţine golurile tetraedrice ocupate pe jumătate cu litiu, $Ca_3Te_2Ga_{1.5}Li_{1.5}O_{12}$ [2019].

În galatul de neodim şi luteţiu neodimul ocupă golurile dodecaedrice iar luteţiul pe cele octaedrice $Nd_3Lu_2Ga_3O_{12}$ [2933].

Se cunoaşte şi un silicato-galat ce conţine galiul parţial în goluri octaedrice şi parţial — stoechiometric — în goluri tetraedrice:

$Y_3[MgGa]Ga_2SiO_{12}$ [2140].

Alţi granaţi la care galatul poate da naştere sînt cei în care poziţiile octaedrice sînt ocupate de cîte un atom de element tetravalent şi pentavalent, iar cele dodecaedrice revin calciului:

$Ca_3MM'(GaO_4)_3$: MM' = TiNb, TiTa, ZrNb, ZrTa, HfNb, HfTa, SnNb, SnTa [2022]

S-au preparat galaţi în care acelaşi element are atomii în poziţii octaedrice şi dodecaedrice (Zr şi Hf în proporţie de 20%):

$Ca_{2,5}M_{2,5}(GaO_4)_3$: M = Zr, Hf (2022]

Alţi galaţi conţin în poziţii tetraedrice (în proporţie de 16,67%) vanadiu(V):

$Ca_3M_2V_{0,5}Ga_{2,5}O_{12}$: M = Zr, Hf, Sn [2022]

Sarcinile formale se verifică întrucît:

$3 \cdot 2 + 2 \cdot 4 + 0{,}5 \cdot 5 + 2{,}5 \cdot 3 = -(-12 \cdot 2)$.

Scanned with OKEN Scanner

S-au făcut studii asupra unor soluţii solide în care galiul din poziţiile tetraedrice este înlocuit cu aluminiu sau fier. Din determinările făcute asupra compuşilor $Y_3Al_{5-c}Ga_cO_{12}$: c = 1, 2, 3 sau 4 [1904], rezultă că galiul preferă poziţiile tetraedrice iar un alt studiu de distribuţie a cationilor tetra- şi hexacoordinaţi în granatul $Eu_3Fe_{1.94}Ga_{3.06}O_{12}$ [1907] arată că galiul ocupă în proporţie de 90% golurile tetraedrice iar fierul(III) se găseşte în aceste goluri în proporţie de numai 10%.

Un alt studiu de difracţie cu neutroni arată că în compusul stoechiometric $Y_3GaFe_4O_{12}$ distribuţia în golurile octaedrice şi tetraedrice este $Y_3[Fe_{1.9}Ga_{0.1}][Fe_{2.1}Ga_{0.9}]O_{12}$ [2180].

Studii asupra soluţiilor solide se ocupă fie de ocuparea nestoechiometrică a golurilor dodecaedrice, ca în sistemele $(M,M')_3Ga_2Ga_3O_{12}$: (MM') = (Y,Nd) [185, 886], (Gd,Dy), (Sm,Nd), (Sm,Gd) [405], fie a golurilor tetraedrice şi octaedrice ca în soluţiile solide
$Ln_3(Al,Ga)_5O_{12}$: Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy [478], Y [184, 577]
$Ln_3(Fe,Ga)_5O_{12}$: Ln = Eu [33], Yb [2633], Y [1862]
sau a golurilor dodecaedrice şi octaedrice ca în galaţii de neodim şi lantanide

$$[Nd_{3-y}Ln_y][Ln_xGa_{2-x}][Ga_3]O_{12} : Ln = Dy-Lu \quad [2933]$$

Un studiu se ocupă şi cu distribuţia nestoechiometrică în toate cele trei tipuri de coordinare din reţeaua granatică

$$[Y_{3-y}Gd_y][Fe_{5-x}Ga_x]O_{12} \quad [2319]$$

Granaţi ce sînt soluţii solide şi care conţin calciu, fier(III), niobiu(V) şi galiu(III), s-au obţinut între limitele

$$Ca_3Fe_xNb_{1.5}Ga_{3.5-x}O_{12} : 0 \leqslant x \leqslant 0{,}5 \quad [2688]$$

În aceşti granaţi 0,5 adică 25% din golurile octaedrice sînt ocupate de suma $Fe_x + Ga_{0.5-x}$, alături de niobiu.

Se cunoaşte şi un „hidrogranat" cu anionul $Ga(OH)_6^{3\ominus}$, *octaedric*, $Sr_3[Ga(OH)_6]_2$, formulat corect după structura granatică astfel :

$$Sr_3Ga_2(\square)_3(OH)_{12} \quad [2697]$$

Este interesant de semnalat că s-au sintetizat feldspaţi cu galiu în reţea în loc de aluminiu : $M[GaSi_3O_8]$: M = Na, K, Rb (2308], şi cu germaniu în loc de siliciu : $Rb[GaGe_3O_8]$ [2309].

S-a determinat structura unui *berilat* de calciu $Ca_{12}Be_{17}O_{29}$ [1268] în care calciul este coordinat după o prismă pătratică.

Calciu coordinat antiprismatic pătratic s-a găsit în sărurile complexe cu beriliu

$$CaBePO_4F \quad [2279], \quad Ca_3(Ti,Sn)(As_3SiBeO_{10})_2 \quad [534]$$

în acest din urmă compus arsenul fiind coordinat piramidal (AsO_3) iar $[Ti,Sn]O_6$, octaedric.

Scanned with OKEN Scanner

7.6. LIGANZI CU METALE DE TRANZIȚIE

Oxoanioni de tipul $MO_4^{n\ominus}$ în structuri cu coordinanța 8 formează elementele din subgrupele IV B — VII B, iar din grupa VIII fierul(III), ruteniul(VII) și cobaltul(II). Subgrupele I B și II B nu au elemente care, ca oxoanioni, să genereze structuri octacoordinate, exceptînd zincul în cîțiva granați.

Din grupa metalelor platinice numai platinul(IV) și ruteniul(IV) generează rețele de tip piroclor cu oxizi de lantanide:

$M_2Pt_2O_7$: M = Sc, Y, In, Pr—Lu, Pb [1353], Tl [1351, 1353]

$M_2Ru_2O_7$: M = Ln, Y [290] Yb [1353]

sau cu ioni bivalenți, rețele de tipul zirconului, sau altele înrudite cu acesta (așa cum e cazul la sulfat sau cromat) o asemenea rețea fiind probabilă pentru feratul de calciu, $CaFeO_4$.

Structură granatică au unii compuși — adesea nestoechiometrici — cu elementele cobalt, zinc și chiar ruteniu, cum sînt:

$M_3[Co]_2[Co_{0.5}Ge_{2.5}]O_{12}$: M = Y [1783] Yb [1784]

$Ln_3M_{2.5}Ge_{2.5}O_{12}$: M = Mg, Co, Ni, Zn [230]

$Y_3Fe_{4.38}Ru_{0.0008}Zn_{0.06}O_{12}$ [1677]

Zincato-telurații de calciu și de cadmiu sînt cu structură de granat, la care poate participa și cobaltul(II):

$M^{II}_3Te_2(ZnO_4)_3$: M^{II} = Ca, Cd [1537], Ca [2019]

$M^{II}_3Te_2(CoO_4)_2(ZnO_4)$ M^{II} = Ca, Cd [1537]

Cationul bivalent din pozițiile dodecaedrice poate fi înlocuit cu cantități echivalente de cation mono- și trivalent, ca în zincato-teluratul de sodiu și gadoliniu:

$Na_{1.5}Gd_{1.5}Te_2Zn_3O_{12}$ [2019]

7.6.1. „ORTOFERATUL"(III), $FeO_4^{5\ominus}$

Ca orice anion de acest tip derivînd de la un element trivalent, acesta poate exista numai în rețele solide. În structuri cu coordinanța 8, $FeO_4^{5\ominus}$, se regăsește în rețeaua de tip granat [824, 2359, 3051]. Se cunosc următorii granați cu Fe(III):

$Ln_3Fe_2(FeO_4)_3$: Ln = Y [554, 913, 1060, 1580, 1785, 1906, 2360, 3139], Sm, Lu [913], Eu [2632], Gd [554, 1060, 1548], Dy [913, 2339], Er [2339], Yb [913, 2339, 2632], Lu [554], Ln [554, 1538]

Un telurato-ferat(III) de sodiu are de asemenea rețea granatică:

$Na_3Te_2Fe_3O_{12}$ [2019]

Este demn de remarcat faptul că fierul(III) ocupă pozițiile tetraedrice dacă partenerul concurent în rețea este Ti, Zr, Hf sau chiar Mg iar

Scanned with OKEN Scanner

dacă în competiţie este galiul(III) atunci Fe(III) ocupă golurile octaedrice de preferinţă :

$Ca_3MM'(FeO_4)_2(SiO_4)$: MM' = Ti_2, Zr_2 [1445], TiFe [1646]

$Y_3Mg_2(FeO_4)(SiO_4)_2$ [2140]

$Ca_3M_2V_{0,5}Fe_{2,5}O_{12}$: M = Zr, Hf [2022]

În aceşti doi compuşi din urmă V(V) ocupă împreună cu Fe(III) poziţiile tetraedrice, ca şi în granatul nestoechiometric (cu 2Fe în poziţii octaedrice) :

$Bi_{0,08}Ca_{2,92}Fe_{3,54}V_{1,46}O_{12,0}$ [838].

Granatul nestoechiometric cu galiu şi europiu $Eu_3Fe_{1.94}Ga_{3.06}O_{12}$ conţine fierul numai în proporţie de 10 % în goluri tetraedrice, galiul fiind în raport de 90 % în aceste goluri. Se mai cunosc granaţi nestoechiometrici cu fier coordinat tetraedric :

$Y_3Fe_x^{II}Fe_{5-2x}^{III}Si_xO_{12}$ ($x \leqslant 2$), $Y_{3-x}Bi_xFe_2(FeO_4)_3$, $Y_3In_xFe_{5-x}O_{12}$,

$Y_{3-x}La_xFe_2(FeO_4)_3$ [1676]; $Gd_{2,34}Tb_{0,66}Fe_2(FeO_4)_3$ [207]

Fierul este un element care poate ocupa toate tipurile de goluri din granaţi : Fe(II) ocupă obişnuit golurile dodecaedrice [1062] dar poate ocupa şi goluri octaedrice [1676], iar Fe(III) ocupă golurile octaedrice (vezi de pildă [1787, 2138]) şi cele tetraedrice.

Dintre numeroasele soluţii solide studiate — avînd în vedere covîrşitoarea lor importanţă practică — următoarele sisteme implică nestoechiometria pentru poziţiile tetraedrice şi octaedrice :

$M_3Fe_{5-x}Ga_xO_{12}$: M = Y [1862], Eu [33], Yb [2633]

$Y_3Fe_{5-x}Cr_xO_{12}$ [2319]

$Ca_3Fe_{3,5}V_{1,5}O_{12}$ [831]

$M_3Fe_{5-x}Sc_xO_{12}$: M = Y [2319], Pr [1817], Nd ($0,8 \leqslant x \leqslant 1,5$, x = 2)

(scandiul preferă poziţiile octaedrice) [1817, 1818]

$Y_3Fe_{4,88}Ru_{0,008}Zn_{0,96}O_{12}$ [1677]

$Gd_3[Fe_x^{II}][Fe_{5-x}^{III}]O_{12-x}F_x$: $0 \leqslant x \leqslant 0,6$ [2376]

Exemple de soluţii solide cu toate cele trei tipuri de goluri ocupate nestoechiometric în reţeaua granatică, sînt :

$Y_{3-2x}Ca_{2x}Fe_{5-x}E_xO_{12}$: E = V [33, 2319], Sb [2319]

$Y_{3-x}Ca_xFe_{5-x}Sn_xO_{12}$ [2319]

$Y_{3-x}Gd_xFe_{5-y}E_yO_{12}$: E = Al, Ga [2319]

$Y_{3-2x}Ca_{2x}Fe_{5-x-y}In_yV_xO_{12}$: $0 \leqslant x \leqslant 1,2$ şi $0 \leqslant y \leqslant 0,35$ [3053]

$Bi_{3-2x}Ca_{2x}Fe_{5-x}V_xO_{12}$ [268, 1065]

$Bi_{0,08}Ca_{2,92}Fe_{3,84}V_{1,16}O_{12}$ [831]

$Bi_{3-2x}Ca_{2x}Fe_{5-x}V_xO_{12}$: x = 1,03 ; 1,16 ; 1,30 ; 1,37 [839]

Printre granaţii cu bismut s-a sintetizat şi unul stoechiometric:

$Bi_{1,0}Ca_{2,0}Fe_{4,0}V_{1,0}O_{12}$ [836]

În granatul aparent stoechiometric $Y_3Fe_4GaO_{12}$ [2180] prin difracţie cu neutroni s-a găsit distribuţia următoare:

$Y_3[Fe_{1,0}Ga_{0,1}][Fe_{2,1}Ga_{0,9}]O_{12}$ [2180]

S-a sintetizat şi un hexahidroxo-ferat(III) de stronţiu de tip granat $Sr_3[Fe(OH)_6]_2$ sau $Sr_3Fe_2(\square)_3(OH)_{12}$ [2697]. Structură de granat cu golurile dodecaedrice libere are şi molibdatul feric $Fe_2(MoO_4)_3$ [2360]. Este interesant de semnalat că granatul de fier şi itriu $Y_3Fe_5O_{12}$ [2757] în care coordinanţele sînt — precum se ştie — 8, 6 şi 4, cunoaşte o formă densă, de tip *perovskit* (deformat) ABC_3, cu N.C. = 6 şi 12, astfel că se poate formula în modul următor:

$(Y_{0,75}Fe_{0,25})FeO_3$ [2757]

ce se recunoaşte uşor a fi 1/4 din formula granatică.

Fierul(III) formează un oxid mixt cu calciul, în care acesta este octacoordinat, $CaFe_2O_4$ [760].

Ionul ferat se mai întîlneşte în unii silicaţi complecşi ce conţin cationi octacoordinaţi [181] şi se cunosc feldspaţi, chiar sintetici, în care aluminiul se înlocuieşte cu fier [2309].

Ferat cu coordinanţa 6 se întîlneşte în unii piroclori [430].

7.6.2. PERMANGANATUL(VII), $MnO_4^{\ominus}$

Acesta anturează cationul de potasiu cu 8 atomi de oxigen, după unele determinări recente de structură $KMnO_4$ [2236], iar în descrieri mai vechi fiind considerat că asigură pentru K, N.C. = 12. Fiind izomorf cu $BaSO_4$ şi $KClO_4$ înseamnă că şi în aceşti compuşi, cationul ar trebui să aibă coordinanţa 8. Forma de coordinare este descrisă ca aceea de antiprismă neregulată, dar date fiind distanţele (4 vecini mai apropiaţi decît alţii 4) se pare că este vorba mai degrabă de coordinare dodecaedrică.

O structură similară are şi permanganatul de argint $AgMnO_4$ [2353].

Oxidul mixt de Mn(III) şi Ca îl conţine pe acesta octacoordinat:

$CaMn_2O_4$ [1754].

Tetraoxidul de trimangan are aceeaşi reţea ca şi $CaMn_2O_4$ dacă se încălzeşte la 900°C sub o presiune de 1000 kilobari, $MnMn_2O_4$ [2471].

7.6.3. PERTECHNETATUL(VII), $TcO_4^{\ominus}$

Acest anion formează cu cationii monovalenţi reţele de tip scheelită: $MTcO_4$: M = Na, Ag [2702], K [812].

Sarea de cesiu este ortorombică ceea ce ar duce la coordinare în formă de prismă rombică pentru cesiu, $CsTcO_4$ [812].

7.6.4. PERRENATUL(VII), $ReO_4^{\ominus}$

Sărurile metalelor monovalente ale acestui anion au de asemenea structură de *scheelită* : $MReO_4$: M = Na, Ag [1394, 2702], K, Rb [1394].

La temperaturi mai înalte de 123°C perrenatul de taliu(I) este cu aceeaşi reţea : $TlReO_4$ [1394].

Perrenatul de cesiu, $CsReO_4$ [812], este izomorf cu $CsTcO_4$.

Monotioperrenatul de cesiu, $CsReO_3S$ [1658], are şi acesta reţea de tip scheelită.

Direnatul(VI) de dicadmiu, $Cd_2Re_2O_7$ [1354], avînd reţeaua de tip piroclor conţine reniul hexacoordinat octaedric.

7.6.5. CROMATUL(V) ŞI (VI), $CrO_4^{n\ominus}$ (n = 2 şi 3)

Aceşti anioni pot forma reţele de tip *zircon* sau forme distorsionate ale acestuia (scheelită, huttonită) dacă raportul cation-anion = 1 : 1. Cromatul cu Cr(VI) (n = 2) formează astfel de reţele cu cationi bivalenţi $MCrO_4$: M = Ca [231, 2692], Sr [2689, 2695], Pb [2925] şi cu cationi mono- şi trivalenţi (1 : 1), cromaţii dubli, sînt de acelaşi tip : $KLa(CrO_4)_2$ [2695].

Cromatul ce conţine Cr(V) formează cu itriul şi cu lantanidele o astfel de reţea :

$LnCrO_4$: Ln = La [752, 2689], Pr [2690], Nd [752, 2691, 3136], Pm [3136], Eu—Lu [2694], Y [2692, 2694], Sm [752, 2694, 3136]

Din această serie lipseşte $Ce^{III}Cr^{V}O_4$ care nu s-a putut obţine [2689] foarte probabil din cauza reacţiei redox, posibile.

Reţeaua rămîne de acelaşi tip (scheelită) dacă un atom de O este înlocuit cu un atom de F rezultînd anionul fluoro-cromonat(VI) (analog fluoro-sulfonatului) şi cationul este monovalent, $KCrO_3F$ [1394, 1570].

Dihidroxo-cromatul(VI) de toriu monohidratat este alcătuit din lanţuri de antiprisme avînd muchiile comune prin punţi $OH^{\ominus}$:

$Th(OH)_2CrO_4.H_2O$ [140, 1831, 1832].

Dicromatul(VI) de stronţiu conţine de asemenea cationul coordinat după antiprisme patratice distorsionate $SrCr_2O_7$ [3224], iar dicromatul de dipotasiu $K_2Cr_2O_7$ [1699] conţine 4 feluri de potasiu, cu coordinanţele :

	K_a	K_b	K_c	K_d
N.C.	7	7	6	8
	prismă trigonală + 1		octaedru turtit	neregulat

O reţea înrudită cu dicromatul de potasiu formează şi sarea analoagă de rubidiu : $Rb_2Cr_2O_7$ [2239] dar cationii de rubidiu au coordinanţele 8 şi 9 faţă de oxigen.

Scanned with OKEN Scanner

Un dicromat(III) de calciu are, în forma sa β, calciul octacoordinat : β-$CaCr_2O_4$ [760], iar hexahidroxo-cromatul(III) formează săruri de calciu și de bariu în structura *granaților* : $M_3[Cr(OH)_6]_2$: M = Ca, Sr, formulați mai potrivit $M_3Cr_2(\square)_3(OH)_{12}$ [2697].

Cromul(III) poate substitui parțial fierul(III) în granatul de itriu al acestuia $Y_3Fe_{5-x}Cr_xO_{12}$ [2319].

7.6.6. MOLIBDATUL(VI), $MoO_4^{2\ominus}$

Unele metale bivalente formează cu molibdatul săruri cu rețea de tip *scheelită* :

$MMoO_4$ M = Ca [44, 248, 763, 1633, 2915, 3072], Sr [248, 519, 763, 887, 1394, 1632], Ba [519, 763, 903, 2915, 3072], Zn [763], Cd [519, 609, 763, 903, 1394], Pb [248, 763, 903, 1739, 2915, 3072].

Mici cantități de lantanide se pot include în asemenea rețele (rețelele sînt „dopate") pentru a apărea proprietăți *laser*. Astfel molibdatul de plumb se poate dopa cu neodim, cel de stronțiu cu praseodim, neodim [248] și chiar cu prometiu [1632] ca și cel de calciu [248, 1633].

Structură de scheelită revine molibdaților de lantanide în care o treime din golurile dodecaedrice rămîn neocupate :

$Ln_2(MoO_4)_3$ sau $Ln_{2/3}MoO_4$ [3, 3303, 3304, 3305], Ln = Nd [1472, 2150], Sm, Eu, Tb, Dy [2160], Pm [3137], Gd [159, 2160]

Această structură pe care o adoptă și molibdatul de bismut $Bi_2(MoO_4)_3$ [1967] convine mai ales primelor 5 lantanide care pînă la Eu mai păstrează coordinanța 8 [3]. Dodecaedrul de coordinație se micșorează pe măsură ce crește numărul de ordine al lantanidului.

Molibdații de scandiu și de fier $M_2(MoO_4)_3$: M = Sc [3], Fe [2360] conțin cationul în poziții octaedrice în structuri defecte de tip *granat*, în care golurile dodecaedrice sînt neocupate, pentru care ar fi corectă formularea : $[\square]_3M_2(MoO_4)_3$.

Se cunosc și săruri duble cu rețea de scheelită, de pildă :

$M^IM^{III}(MoO_4)_2$: M^I = Li, Na, K ; M^{III} = La [2785] ; M^{III} = Ln [380] ; M^{III} = Bi [2785] ; M^I = K, M^{III} = Y [1608, 1612, 1616, 3084] ; M^I = K, M^{III} = La – Nd, Tb – Lu [1608] și altele [1616, 2051, 2052, 2053, 2583, 2851, 3023, 3084].

Săruri duble se pot forma și cu elemente diferite implicate în anioni, ca de pildă : $Ln_2M^{IV}MoO_8$: M^{IV} = Si, Ge, Ti, Ln = Y, La, Gd, Lu [329].

Molibdatul poate genera aceeași rețea și pentru săruri de compoziție mai complexă [380, 1012, 2231].

Silicato-molibdatul de diitriu este de tip *zircon* [329].

Dimolibdatul de uraniu, $U(MoO_4)_2$ [2232], conține uraniul coordinat după o bipiramidă hexagonală, cu hexagonul neregulat, din planul ecuatorial. Sarea analoagă de toriu, $Th(MoO_4)_2$ [2996] este descrisă cu toriu octacoordinat într-un poliedru „aproape regulat" cu 12 fețe triunghiulare.

Coordinare prismatic trigonală+2 revine potasiului în sarea K_2MoO_4 [1053].

Molibdaţii sînt adesea alcătuiţi din molibden hexacoordinat octaedric. Cîteva săruri în care cationul alcalin este octacoordinat se menţionează în continuare.

Potasiul este neregulat octacoordinat în molibdaţii $K_{0,26}MoO_3$ [2882], $K_2Mo_4O_{13}$ [1756], $K_6Mo_7O_{24}.4H_2O$ [1054], iar rubidiul şi cesiul în molibdaţii $Rb_2Mo_4O_{13}$ [1756], $Cs_{0,25}MoO_3$ [2129].

7.6.7. WOLFRAMATUL(VI), $WO_4^{2\ominus}$

Sarea de calciu a acidului wolframic este scheelita, o structură de referinţă (v. p. 209). Se cunosc şi alţi wolframaţi cu această structură, dar probabil că cei de Mg, Zn, Cd şi Cu sînt la fel numai în soluţii solide cu cei de tip scheelită :

MWO_4 : M = Mg [763], Ca [44, 231, 248, 519, 763, 764, 812, 903, 1394, 2915, 3072], Sr [248, 519, 903, 1394], Ba [519, 763, 1394, 2356, 2915, 3073], Pb [763, 1394, 2356, 2927, 3073], Zn [763], Cd [763, 764], Cu [2927]

S-a arătat că în $CaWO_4$ se poate înlocui Ca cu Cd de la 0% la 65% în moli cu formare de soluţii solide [764].

Se cunosc wolframaţi(V) de lantanide cu aceeaşi reţea, de pildă : $NdWO_4$ şi $YbWO_4$ [1120].

Wolframaţii(V) ai lantanidelor realizează structuri defecte, de tip scheelită cu goluri dodecaedrice în proporţie de o treime :

$Ln_2(WO_4)_3$ [2374, 3137, 3303, 3304, 3305]

Pînă la europiu aceşti wolframaţi păstrează această structură :

$Eu_2(WO_4)_3$ [3, 2150, 2980]

S-au preparat numeroase soluţii solide între wolframaţii de calciu şi de lantanide („doparea" wolframatului de calciu cu lantanide) pentru apariţia proprietăţilor *laser* [248, 561].

Wolframatul de scandiu are o structură cu scandiul coordinat octaedric, probabil într-o reţea de tip *granat* cu golurile dodecaedrice libere : $Sc_2(WO_4)_3$ [3].

Se cunosc wolframaţi dubli cu structură fie de scheelită, fie de fergusonită (scheelită distorsionată) :

$MLn(WO_4)_2$: Ln = La–Lu, M = Li [1610, 1744, 2851], Na [2053], K [1609, 2850, 2851], Rb, Cs [2849]; M = Li, Na, K, Ln = Ln [380], La [2785]; Ln = Y, M = Li [1610, 1744], M = Na [2053], Rb, Cs [2849]; Ln = Ce, M = Na, K [2785]

$Ln_2M^{IV}WO_8$: M^{IV} = Ge, Ti, Ln = Y, La, Gd, Lu [340]

Wolframatul de potasiu, K_2WO_4 [375], conţine potasiul octacoordinat (prismă trigonală + 2) iar cel de praseodim are pentru lantanid coordinanţele 8 şi 9, $Pr_2W_2O_9$ [375].

Se cunosc săruri cu wolframat în care acest element are atomii hexacoordinaţi octaedric în reţele de tip piroclor. Aşa sînt :

$AgMWO_6.H_2O$: M = Nb, Ta [1198]

$NaM^{II}TiWO_6F$: M^{II} = Ca, Sn, Pb [2028]

M_2TiWO_7 : M = Sn, Pb, Cd [2028]

$PbTiWO_5F$ [2028]

În unii wolframato-niobiaţi şi wolframato-tantalaţi de potasiu nestoechiometrici s-a recunoscut structura de piroclor [2461].

7.6.8. ORTOVANADATUL(V), $VO_4^{3\ominus}$

Lantanidele şi bismutul formează vanadaţi de tip *zircon*, ca şi scandiul şi itriul, exceptînd vanadatul de lantan, de tip huttonită :

MVO_4 : M = Sc [2693], Y [2027, 2692, 2693], La [479, 936, 2689, 2693], Ce [2689, 2693, 3267], Pr [2690, 2693], Nd [2027, 2691, 2693, 3136], Pm [3136], Sm [2027, 2693, 3136], Eu [2027, 2693], Gd, Tb, Dy, Ho [2693], Ln [936], Gd [2378], Dy [1056], Er [2265, 2693], Tm, Yb, Lu [2693], Bi [2925]

Vanadatului de ceriu i se atribuie două structuri şi anume $Ce^{III}V^{V}O_4$— monoclinic şi $Ce^{IV}V^{IV}O_4$— tetragonal [3267].

Anionul vanadat este component în granaţi ca :

$Na_3M_2(VO_4)_3$: M = Sc [2507], Cr [2698]

$[Na_2Ln][Mg_2](VO_4)_3$: Ln = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Lu şi Y [2507]

$NaCd_2Mg_2(VO_4)_3$ [2507]

$NaCa_2M^{II}_2(VO_4)_3$: M^{II} = Mn [2507], Ni [1785], Cu [1785, 1786], Mg, Co, Ni, Cu, Zn [229]

$[Ca_3][LiM^{II}](VO_4)_3$: M^{II} = Mg, Co, Ni, Cu, Zn [229]

$Mn_3LiM(VO_4)_3$: M = Co, Cu [1387]

$Mn_3Cu_2(VO_4)_2(SiO_4)$ [1387]

$Ca_2BiFe_2(FeO_4)_2(VO_4)$ [836]

S-au preparat şi studiat numeroase sisteme în soluţii solide ca de pildă :

$[Ca_3][M^{IV}_2]V_{0,5}Ga_{2,5}O_{12}$: M^{IV} = Sn, Zr, Hf [2022]

$[Ca_3][M^{IV}_2]V_{0,5}Fe_{2,5}O_{12}$: M^{IV} = Zr, Hf [2022]

$Ca_3Fe^{III}_2Fe^{III}_{1,5}V_{1,5}O_{12}$ [831]

$Y_{3-2x}Ca_{2x}Fe_{5-x}V_xO_{12}$ [33, 2319]

$Y_{3-2x}Ca_{2x}Fe_{5-x-y}In_yV_xO_{12}$: $0 \leqslant x \leqslant 1,2$; $0 \leqslant y \leqslant 0,35$ [3053]

$Bi_{3-2x}\ Ca_{2x}Fe_{5-x}V_xO_{12}$ [268, 1065] : x = 1,03 ; 1,16 ; 1,30 ; 1,37 [839]

$[Bi_{0,08}, Ca_{2,92}][Fe^{III}_2]V_{1,46}Fe_{1,54}O_{12}$ [831, 838]

Se cunosc vanadaţi şi cu alte structuri în care se asigură coordinanţa 8 unor atomi. Astfel, în pirovanadatul de stronţiu, β-$Sr_2V_2O_7$ [160], există Sr cu coordinanţele 7, 8 şi 9 iar în cel de toriu, ThV_2O_7 [2425], toriul are coordinanţa unică 8.

Plumbul se găsește octacoordinat în vanadații:

$Pb(UO_2)_2(VO_4)_2.5H_2O$ [557], în care vanadatul este piramidal, VO_5, $Pb_2(OH)[VO_4]$ [967, 2024], $Pb_5[Cl(VO_4)_3]$ [2915].

Litiul și calciul sînt de asemenea octacoordinați în substanțele $Li_xV_2O_5$: $x = 0{,}3$ [1039]; CaV_2O_4 [760].

În soluție s-a putut evidenția complexul uranilului cu anionul $VO_4H_2^{\ominus}$: $UO_2(VO_4H_2)_3^{\ominus}$ [2087], reușindu-se izolarea sării respective de amoniu, $(NH_4)[UO_2(VO_4H_2)_3]$ [2087].

7.6.9. ORTONIOBATUL(V), $NbO_4^{3\ominus}$

Coordinanța obișnuită a niobiului în rețele este cea octaedrică. O structură tipică pentru coordinanța 8 a partenerului cationic este cea de piroclor, ca de pildă în compușii $Cd_2Nb_2O_7$ [521, 1354, 1503, 1716, 2709], $Hg_2Nb_2O_7$ [2422], $Cd_2Nb_2O_6S$ [2245], $Cd_2Nb_2O_{7-x}S_x$: $0 \leqslant x \leqslant 1$ [2049] și numeroase alte sisteme în soluții solide [528, 592, 2049, 2983].

Piroclori de compoziție mai complicată sînt:

$AgNbWO_6.H_2O$ [1198], Sn_2TiNbO_6F [2028], $NaSnTiNbO_5F_2$ [2028], $Na_2TiNbO_4F_3$ [2028], $PbLaTiNbO_7$ [263], Sm_2MNbO_7 : M = Sc, In [222], $MM'M''NbO_7$: M = Ca, Sr, Ba, Cd, Pb, M' = La, Sm, Bi; M'' = Ti, Zr, Hf, Sn [264].

Există însă cîțiva niobați în care coordinanța niobiului este 4 iar a metalului trivalent, 8. Astfel sînt:

$BiNbO_4$ [1575]

$MNbO_4$: M = V, Y [1636], Ce, Pr, Nd, Er, Yb [1636] La [263, 1120], Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Yb [1120] Ln [1958]

Acești compuși au o structură de scheelită distorsionată care este *fergusonita*, un niobato-tantalat de itriu, $Y(Nb,Ta))O_4$ [2923], sau de itriu și lantanide, $(Y,Ln)(Nb,Ta)O_4$ [1636].

Din aceeași clasă fac parte și niobato-titanații de lantanide, sau actinide tetravalente și itriu $(Y,M^{IV})(Nb,Ti)O_4$ [2923].

Monoclinici la temperatura ordinară, toți acești compuși își schimbă rețeaua într-una tetragonală la temperatură ridicată. Metale însoțitoare în acești compuși naturali sînt Cu, Zr, Pb, Th și U.

Se cunoaște un niobato-titanat complex de bariu (bronz) în care bariul are atît N.C. = 8 „regulat" (8 distanțe Ba—O egale) probabil antiprismatic, cît și 10: $Ba_6Ti_2Nb_8O_{30}$ [2881].

Se cunosc niobați și cu structură de CaF_2 (vezi de ex. [380, 666, 3000]).

7.6.10. ORTOTANTALATUL(V), $TaO_4^{3\ominus}$

Ca și niobiul, tantalul are coordinanță octaedrică în cele mai multe din combinațiile sale. Față de calciu, cadmiu și mercur este posibilă octacoordinanța în tantalații de tip *piroclor*:

$M_2Ta_2O_7$: M = Ca [521], Cd [521, 1503, 2709], Hg [2422].

Alţi piroclori de compoziţie mai complicată sînt :

$AgTaWO_6H_2O$ [1198]

$MM'M''TaO_7$: M = Ca, Sr, Ba, Cd, Pb ; M' = La, Sm, Bi ; M'' = Ti, Zr, Hf, Sn [264].

Soluţii solide de tip piroclor formează şi unele combinaţii wolframotantalice : $K_xW_{1-x}Ta_xO_3$: $x \leqslant 0{,}5$ [2461] şi alte soluţii solide [768, 769, 770].

Reţeaua fergusonitei (scheelită distorsionată) o are tantalatul de itriu, $YTaO_4$ [1636], fergusonita fiind o soluţie solidă de niobat şi tantalat de itriu, $Y(Nb,Ta)O_4$ [1636, 2923], şi care mai poate conţine următoarele impurităţi izomorfe : Cu, Zr, Pb, Th, U, iar în loc de niobiu, să se substituie parţial titan [1636]. Probabil că structură similară au şi tantalaţii de stibiu şi de bismut : $ETaO_4$ = E = Sb, Bi [2923].

Este interesant faptul că în timp, ce tantalaţii de lantanide au reţeaua de fergusonită $LnTaO_4$: Ln = La, Ce, Pr [1694], La-Lu, Y [2505], compuşii ce se formează din aceştia cu un mol de Ln_2O_3, au reţea de tip piroclor Ln_3TaO_7 : Ln = Sm—Lu, Y [2505].

7.6. 11. ORTOTITANATUL(IV), $TiO_4^{4\ominus}$

Acesta nu formează reţele în care el singur să fie tetracoordinat. Împreună cu molibdenul(VI) şi cu wolframul(VI) însă, formează titanaţi dubli de lantanide cu reţea de scheelită mai mult sau mai puţin distorsionată (fergusonită) în compuşii : $Ln_2TiM^{VI}O_8$; Ln = Y, La, Gd, Lu, M^{VI} = Mo, W [329].

De asemenea titanul poate intra prin substituţie izomorfă, parţială în niobatul de itriu, în locul niobiului iar metalul tetravalent care trebuie să i se asocieze ar putea fi ceriul, toriul etc.

$[Y,M^{IV})(Nb,Ti)O_4$ [2923].

Semnalarea unui granat ce conţine titan tetracoordinat [301] nu pare să se confirme.

Coordinanţa octaedrică fiindu-i caracteristică, titanul generează numeroase structuri de tip *piroclor* în titanaţii de pămînturi rare :

$Ln_2Ti_2O_7$: Ln = Ln [435, 1617, 2551], Sm, Gd, Dy, Yb [2427], Y, Gd, Dy [2354], Sm—Lu, Y [342, 430, 1618], Sc [435], Y [249, 250, 432, 435, 1617, 2427, 2551]

Ln_2SnTiO_7 : Ln = Nd, Ho [432]

$YHoSnTiO_7$ [432].

Piroclori de compoziţie mai complexă sînt :

M_2TiNbO_6F : M = Cd [1702], Sn [2028]

$M_2Ti_2O_6F_2$: M = Cd [1716], Pb [391]

$NaSnTiNbO_6F_2$ [2028]

$Na_2TiNb_4O_4F_3$ [2028]

M_2TiWO_7 : M = Cd, Sn, Pb [2028]

$NaMTiWO_6F$: M = Ca, Sn, Pb [2028]

$Na_2TiWO_5F_2$ (tip weberit) [2028]

$MM'TiEO_7$: M = Ca, Sr, Ba, Cd, Pb ; M' = La, Sm, Bi, E = Nb, Ta, [264]

$Ca_3Ti_3Nb_2O_{14}$ [1508]

S-au preparat şi numeroase soluţii solide de tip piroclor, ca de pildă : $M_2(Sn_{1-x}Ti_x)_2O_7$: M = Y, La [432] şi multe altele [768, 769, 770, 1618, 2048].

Titanul ocupă poziţiile octaedrice în unii granaţi, de pildă : $Ca_3TiM^V(GaO_4)_3$: M^V = Nb, Ta [2022].

O structură deformată de CaF_2, cu goluri anionice, îi revine unui amestec de oxizi de titan şi iterbiu : Yb_6TiO_{11} [2426] ca şi de titan şi de alte pămînturi rare Ln_2TiO_5 : Ln = Y, Gd, Dy [2354]; $Ln_2Ti_4O_{11}$: Ln = Y, Gd, Dy [2354].

Rubidiul este octacoordinat neregulat într-un compus nestoechiometric de titan şi mangan(III), $Rb_xMn_xTi_{2-x}O_4$: $0{,}6 \leqslant x \leqslant 0{,}8$ [2470].

S-au obţinut un număr de compuşi izomorfi ca de pildă $Cs_{2x}Mg_xTi_{2-x}O_4$ [2470].

7.6.12. ZIRCONATUL(IV), $ZrO_4^{4\ominus}$

Acest anion se întîlneşte la coordinanţa minimă 6, în structurile de tip piroclor, de pildă :

$Ln_2Zr_2O_7$: Ln = La [761, 923, 2250, 2427, 2551], Ce [923, 2250, 2551], Pr, Nd [923, 2250, 2427, 2551], Sm [2250, 2427, 2551], Eu [2250, 2551] Gd, [2250, 2354, 2427, 2551], Tb etc. [2551], Dy [2354], Y [2354, 2551]

Cd_2ZrNbO_6F [1702]

$MM'ZrEO_7$: M = Ca, Sr, Ba, Cd, Pb ; M' = La, Sm, Bi ; E = Nb, Ta [264]

ca şi în unele soluţii solide [2048].

Zirconiu hexacoordinat octaedric se întîlneşte şi în unii granaţi, ca de pildă :

$Ca_3ZrM^V(GaO_4)_3$: M^V = Nb, Ta [2022]

$Ca_3Zr_2V_{0,5}M^{III}_{2,5}O_{12}$: M^{III} = Fe, Ga [2022]

$Ca_{2,5}Zr_{2,5}(GaO_4)_3$ [2022]

Alte structuri de tip CaF_2, cu goluri anionice, au compuşii $CaZr_4O_9$ şi $Ln_2Zr_4O_{11}$: Ln = Y, Gd, Dy [2354].

Un silicato-zirconat de sodiu şi potasiu conţine metalul alcalin octacoordinat. Poliedrii de $(K,Na)O_8$ ţin laolaltă straturile formate din SiO_4 şi ZrO_6 : $K_{1,7}Na_{0,3}ZrSi_6O_{15}$ [987].

7.6.13. HAFNIATUL(IV), $HfO_4^{4\ominus}$

Însoţeşte inevitabil reţelele de zirconat fiind inclus ca impuritate izomorfă. Cîteva determinări de structură privesc hafniaţii. În

structuri de tip granat, hafniul se poate găsi în goluri octaedrice, ca în compușii :

$Ca_3HfM^V(GaO_4)_3$: M^V = Nb, Ta [2022]

$Ca_3Hf_2V_{0.5}M^{III}_{2.5}O_{12}$: M^{III} = Fe, Ga [2022]

iar în compusul $Ca_{2.5}Hf_{2.5}(GaO_4)_3$ [2022], 0,5 Hf adică 20 atomi % ocupă poziții dodecaedrice. Hafniu hexacoordinat se găsește și în rețele de tip *piroclor* :

$Ln_2Hf_2O_7$: Ln = Y, Gd, Dy [2354]

Cd_2HfNbO_6F [1702]

Cd_2HfSbO_6F [2048]

$MM'HfEO_7$: M = Ca, Sr, Ba, Cd, Pb ; M' = La, Sm, Bi ; E = Nb, Ta [264]

S-au studiat și unele soluții solide cu această rețea [2048].

În structuri cubice cu goluri anionice se găsește hafniu heptacoordinat, $Ln_2Hf_4O_{11}$: Ln = Y, Gd, Dy [2354], sau chiar octacoordinat, $CaHf_4O_9$ [2354], care sînt rețele de tip CaF_2.

7.6.14. LANTANIDELE ȘI ACTINIDELE INCLUSE ÎN LIGANZI CE ASIGURĂ COORDINANȚA 8 ÎN REȚELE

Aceste elemente fiind prin excelență înalt coordinate în rețele, hexacoordinanța reprezintă pentru ele o limită inferioară în rețele de tip piroclor :

$La_2Ce^{IV}_2O_7$ [431] ; $M'MU^V_2O_6F$: M'M = Na Sr, KSr, RbSr, TlSr, NaBa, KBa, TlBa, KPb, RbPb, TlPb [1556].

Este interesant de urmărit structura unui uranat(V) de cadmiu, care pentru compoziția $Cd_2U_2O_7$ [1558] are structură de piroclor dar cu cadmiu mai puțin CdU_2O_6 [1558] rețeaua devine de tip CaF_2 (ca și uranații(V) de Li, Mg și Mn). O rețea de piroclor deformată monoclinic revine și diuranatului(V) de dibariu, $Ba_2U_2O_7$ [1557] (v. p. 443, 444).

Uranații(VI) sînt octacoordinați [1433, 3276] și au fost descriși la uraniu (p. 448, 449), iar $Rb_2U_2O_7$ are o rețea defectă de tip $CaUO_4$ [1653].

În sistemul format din soluții solide de compoziția

$Ba_3Fe_{2-x}Ln_xUO_9$: Ln = Y, Dy, Ho, Er, $0 \leqslant x \leqslant 1{,}6$ [1179]

pentru $x \geqslant 1$ lantanidul ocupă poziții octaedrice și dodecaedrice iar pentru $x < 1$ bariul ocupă pozițiile octaedrice iar lantanidul pe cele dodecaedrice.

În rețelele de tip granat lantanidele pot de asemenea să ocupe poziții octaedrice dacă în compoziție există cationi bivalenți ce preferă pozițiile dodecaedrice, ca de pildă în

$M_3Ln_2(GeO_4)_3$: M = Ca, Ln = Dy–Lu, Sc, Y, In ; M = Sr, Ln = Ho–Lu, Sc, Y, In (2014]

În granaţii de aluminiu sau galiu în care aceste elemente preferă coordinanţa 4 şi 6 lantanidele se plasează în poziţiile dodecaedrice:

$Ln_3Al_2(EO_4)_3$: Ln = lantanid sau Y, E = Al, Ga [2016]

Din cele arătate reiese faptul că anioni propriu-zişi se pot considera convenţional aceia în care atomul central dintr-un complex (indiferent dacă este „izolat" sau se află în reţea) are coordinanţa de cel mult 6 faţă de oxigen.

Asemănător cu alumino-silicaţii, se cunosc berilo-silicaţi (vezi de pildă [534]) în care se remarcă unităţi tetraedrice de BeO_4 sau granaţi în care parţial magneziul ocupă goluri tetraedrice [230] structuri în care s-ar pune problema în ce măsură îi putem considera unităţi anionice. Mai mult, s-au sintetizat granaţi cu litiu în poziţii tetraedrice ca de pildă:

$M_3Te_2Li_3O_{12}$: M = Y, Pr, Nd, Sm—Lu [1538, 2019], Bi [2019]

$Ln_3W_2Li_3O_{12}$: Ln = Pr, Nd [1538]

În structuri de acest fel putem vorbi de „litiaţi" sau asemenea compuşi trebuie priviţi ca telurаţi respectiv wolframaţi de litiu şi lantanid?

Evaluînd liganţa [2323] dintre atomii de oxigen şi cei trei parteneri se constată că în LiO_4 ea are cea mai mică valoare (sub 10%) pe cînd valoarea cea mai mare se calculează pentru TeO_6 respectiv WO_6, ceea ce justifică considerarea acestor granaţi ca săruri de litiu şi de lantanid.

7.7. LIGANZI POLIATOMICI CU HIDROGEN, HALOGEN ŞI ALŢII ÎN STRUCTURI OCTACOORDINATE

Elementele trivalente din grupa III A formează hidruri care pot genera complecşi cu hidrurile alcaline, de tipul $M^IE^{III}H_4$: M^I = metal alcalin, E^{III} = B, Al, Ga, care ar putea fi cu reţeaua zirconului sau forme distorsionate ale acestuia. S-au preparat, de pildă, multe săruri ale tetrahidrato-galatului:

$RGaH_4$: R = Li, Na, K, Rb, Cs $(CH_3)_4N$, $(CH_3)_4P$, $(CH_3—CH_2)_4As$ [3296]

7.7.1. TETRAHIDR(UR)OBORATUL (BORANATUL), $BH_4^{\ominus}$

Cu metalele tetravalente care se pretează la coordinanţa 8, formează tetrakis-tetrahidroboraţi, combinaţiile cele mai volatile cunoscute pentru aceste metale:

$Zr(BH_4)_4$ M = Zr, Hf [1471, 3172], Th, U [3172]

S-a dovedit că la temperaturi joase (—160°C) coordinanţa metalului central este de 12 şi nu 8, întrucît la această temperatură se stabilesc cîte trei legături de punte, tricentrice, între B—H şi metal, şi nu două ca la temperatura ordinară [320].

S-au preparat și săruri „complexe" cu tetrahidouroborat ca ligand : $Li_2Zn(BH_4)_4$ [2170] ; $LiM(BH_4)_5$: M = Zr, Hf ; $LiTh(NH_4)_5$ și $Li_2Th[BH_4]_6$ [888].

S-a constatat că Zr și Hf sînt legați prin punți de cîte 2 H la B iar toriul prin cîte 3 astfel de punți [888]. S-au obținut și săruri analoage de tetraalchilamoniu [888].

Complecșii organo-metalici cu carborani pot fi socotiți cu metalul octacoordinat [1070].

7.7.2. HALOGENO-COMPLECȘI

Halogeno-complecșii ca liganzi se consideră aceia care generează octacoordinanța metalelor în rețele și nu aceia în care elementul este octacoordinat cu halogen. Ca și în cazul oxigenului ca ligand, 4 sau cel mult 6 atomi de halogen dintr-un complex constituie unitatea ce se consideră a genera structuri cu coordinanța 8.

O prezentare sistematică a formării unor astfel de complecși este dată în serialul „Chimia halogenilor" editat de V. Gutmann [1223].

7.7.2.1. Fluoro-complecși. Tendința unor fluoruri de a capta anioni de fluorură este deosebit de mare ; aceste fluoruri sînt acizi Lewis puternici. Remarcabilă este extrema aciditate a unui amestec echimolecular de acid fluorosulfonic HSO_3F și de pentafluorură de stibiu. Un astfel de amestec (acid „magic") este capabil să protoneze hidrocarburile saturate cele mai stabile, cum sînt metanul, etanul etc., în baza echilibrului generator de protoni (v. și p. 646) :

$$HSO_3F + SbF_5 \rightleftarrows H^{\oplus} + SO_3 + SbF_6^{\ominus}$$

care, protonînd metanul, produce eliminare de hidrogen și condensare :

$$CH_4 + H^{\oplus} \rightleftarrows [CH_5^{\oplus}] \longrightarrow CH_3^{\oplus} + H_2$$

$$CH_3^{\oplus} + CH_4 \longrightarrow [CH_3-CH_4^{\oplus}] \rightleftarrows CH_3-CH_3 + H^{\oplus}$$

$$[CH_3-CH_4^{\oplus}] \rightarrow CH_3-CH_2^{\oplus} + H_2 \rightleftarrows CH_2=CH_2 + H^{\oplus} + H_2$$

$$CH_3-CH_2^{\oplus} + CH_4 \longrightarrow [CH_3-CH_2-CH_4^{\oplus}] \rightleftarrows CH_3-CH_2-CH_3 + H^{\ominus} \text{ etc. [2194]}$$

Similar cu tendința de formare a anionului $SbF_6^{\ominus}$ iau naștere și alți fluoro-complecși, inclusiv cei octacoordinați. Fluoro-complecșii cunoscuți care generează coordinanța 8 altor elemente sînt cei de aluminiu, zinc, beriliu și litiu. Anionul $AlF_6^{3\ominus}$ se întîlnește în structuri înrudite cu piroclorul, în care sodiul este octacoordinat $Na_2^{[8]}Mg^{[6]}Al^{[6]}F_7^{[4]}$ [520] care se poate găsi și în soluții solide cu oxo- și hidroxo-anioni [2222]. Hexafluoro-aluminatul monohidratat de calciu și sodiu conține ambii cationi octacoordinați, $NaCaAlF_6.H_2O$ [649].

Tetrafluoro-anioni generează zincul, borul, beriliul și litiul. Tetrafluoro-zincații de calciu și de stronțiu au structură de *scheelită* ca și tetrafluoroboratul de sodiu și probabil analogul cu aluminiu : $MZnF_4$: M = Ca, Sr [2657], $NaBF_4$ [2353], $NaAlF_4$ [2889].

Tetrafluoro-berilaţii de potasiu şi de rubidiu conţin de asemenea cationul alcalin octacoordinat M_2BeF_4: M = K, Rb [2135], ca şi sarea de cesiu a trifluoro-berilatului, $CsBeF_3$ [2877].

Un caz interesant de structură îl prezintă un granat cu fluor, aluminiu, litiu şi sodiu în care se realizează simultan complecşii tetrafluoro-litiat şi hexafluoro-aluminat: $Na_3Al_2(LiF_4)_3$ [1058, 1367, 1989, 2360].

Se pune întrebarea în ce măsură este justificată folosirea denumirii de „tetrafluoro-litiat". Pe de altă parte există posibilitatea unei ambiguităţi la fluoro-complexul de itriu şi litiu care poate fi privit astfel: (**I**): $YLiF_4$ (tetrafluoro-litiat de itriu) sau (**II**): $LiYF_4$ (tetrafluoro-itrat de litiu).

Dacă luăm în considerare structura reţelei cristaline, de tip scheelită, formularea şi denumirea (**I**) este cea care subliniază apartenenţa la tipul de reţea ce-i este propriu. Dar dacă luăm în considerare electronegativitatea şi liganţa în funcţie de valenţă şi coordinanţă este justificată formularea şi denumirea (**II**). Într-adevăr, din formula de coordinaţie $Li^{[4]}Y^{[8]}F_4^{[1+2]}$ se vede că litiul este monovalent şi tetracoordinat, iar itriul trivalent şi octacoordinat. Diferenţa de electronegativitate între X_F şi X_{Li} este de 4,1—1 = 3,1 şi între X_F şi X_Y este de 4,1—1,1 = 3, ceea ce corespunde la circa 90% caracter ionic, respectiv sarcină parţială pentru ambele diferenţe, astfel că formularea cu sarcini parţiale aproximative este

$$Li^{0,9}\,Y^{0,9}\,F_4^{0,45-}$$

ceea ce se deduce şi prin calcularea electronegativităţii medii [2323] astfel

$$\overline{X}_{LiYF_4} = \frac{X_{Li} + X_Y + 4X_F}{6} = \frac{1 + 1{,}1 + 16{,}4}{6} \cong 3{,}1\ .$$

Folosind această electronegativitate medie şi figura 51 se pot aproxima aceleaşi sarcini parţiale (pentru itriu se face o interpolare iar pentru sodiu ca şi pentru orice alt cation se admite că sarcina maximă + 0,9 nu se depăşeşte de nici un atom în fază condensată!) Între limitele $\delta = \pm 0{,}1$ aceste sarcini parţiale se pot considera în aşa fel încît suma sarcinilor pozitive să egaleze pe aceea a sarcinilor negative din formulă. Pentru compusul considerat, avem 0,9+0,9—4.0,45=0.

Liganţa dintre atomi este prin urmare

$$100 \cdot \frac{1 - 0{,}9}{4} = 2{,}5\% \text{ pentru litiu,}$$

$$100\,\frac{3 - 0{,}9}{8} = 26{,}85\% \text{ pentru itriu,}$$

iar pentru fluor se verifică liganţa totală astfel:

$$100\,(1 - 0{,}45) = 2{,}5 + 2.26{,}25 = 55\%.$$

În consecinţă, liganţa dintre itriu şi fluor fiind de peste 10 ori mai mare decît cea dintre litiu şi fluor, este justificată considerarea compusului ca fluoro-itrat(III) de litiu şi nu invers. (v. şi p. 117).

Scanned with OKEN Scanner

În cazul a doi parteneri bivalenţi ca de pildă în tetrafluorocromaţii(II) de calciu, stronţiu şi bariu, $MCrF_4$ M = Ca, Sr, Ba [840], electronegativitatea nediferind prea mult între cationii parteneri, coordinanţa este hotărîtoare pentru liganţă : cromul tetracoordinat are o liganţă de două ori mai mare decît partenerul alcalino-teros cu coordinanţa 8 (de fapt ceva mai mult de două ori întrucît cromul este mai electronegativ).

Un alt exemplu interesant este acela al hexafluoro-aluminatului de trilitiu, Li_3AlF_6 [1367], în care jumătate din atomii de litiu sînt coordinaţi tetraedric şi jumătate dodecaedric, pe lîngă aluminiul octaedric, structură ce se formează la temperatură înaltă (obişnuit Li are N.C. = 4 şi 6). Aceasta înseamnă că reţeaua *cubică* este de tip granat şi se poate scrie astfel $Li_3Al_2Li_3F_{12}$, în care se calculează o electronegativitate medie de

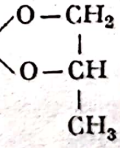
$$\bar{X} = \frac{3.1 + 1{,}5 + 6.4{,}1}{10} = 2{,}9$$

cu sarcini parţiale aproximative +0,9 pentru Li, +0,8 pentru Al şi −0,6 la F. Pentru verificare sarcinile parţiale se iau puţin diferit : $Li_3^{0.9}Al^{0.78}F_6^{0.58-}$ întrucît $3 \cdot 0{,}9 + 0{,}78 - 6 \cdot 0{,}58 = 0$. Liganţa pentru aluminiu este $100\,\frac{3 - 0{,}78}{6} = 37\%$, pentru litiul tetracoordinat $100\,\frac{1 - 0{,}9}{4} = 2{,}5\%$ iar, pentru litiul octacoordinat este $100\,\frac{1 - 0{,}9}{8} = 1{,}25\%$. Liganţa totală la fluor este deci $100\,(1 - 0{,}58) = 37 + 2{,}5 + 2 \cdot 1{,}25 = 42\%$, acesta fiind coordinat tetraedric de un atom de aluminiu, de un atom de litiu tetracoordinat şi de doi atomi de litiu octacoordinaţi, în reţeaua de tip granat a acestui fluorocomplex. Deşi reţeaua este de tip granat, după valorile liganţelor se observă că acest compus este sarea de litiu a acidului hexafluoro-aluminic.

Un alt fluoro-complex ce se poate coordina la cationii metalici este cel generat de proton, anionul „difluoro-hidrogenat" $HF_2^{\ominus}$.

În solvenţi neapoşi s-a putut demonstra că anionul $[HF_2]^{\ominus}$ este un bun ligand. Complecşii studiaţi au fost cei ce derivă de la cobalt(II) :

$[Co(HF_2)L_5]^{\oplus}$, $[(CoHF_2)_2L_4]$, $[(CoHF_2)_3L_3]^{\ominus}$, $[(CoHF_2)_4L_2]^{2\ominus}$, $[(CoHF_2)_5L]^{3\ominus}$,

$[(CoHF_2)_6]^{4\ominus}$. L = $(CH_3)_2SO$; $CH_3-C\equiv N$; $CH_3CON(CH_3)_2$;  [1225].

Cobaltul(II) manifestă coordinanţa 6 deci fără îndoială că ioni care acceptă octacoordinanţa pot forma complecşi similari.

Hexafluorofosfatul formează săruri cu complecşi de aur în care metalul are atomi legaţi în cuşcă [257, 2259].

7.7.2.2. Cloro-complecşi. Dintre clorurile anhidre aciditatea Lewis maximă revine pentaclorurii de stibiu [1226]. Acest lucru permite să se prepare uşor complecşi prin transfer de clorură de la halogenuri metalice în solvenţi aprotici sau chiar de la unele halogenuri de acizi ca de pildă oxoclorura de fosfor, $POCl_2^{\oplus}SbCl_6^{\ominus}$ [1934].

Se cunosc numeroşi complecşi metalici cu acetonitril ca ligand, în prezenţa $SbCl_5$ ca acceptor de clorură. Printre aceştia se numără şi complecşi octacoordinaţi, cum sînt :

$[M^{II}(CH_3-CN)_8][SbCl_6]_2 : M^{II} = (Ca), Sr, Ba$ [3325]

$[M^{III}Cl_2(CH_3-CN)_6][SbCl_6] : M^{III} = Tl, Bi$ [3311]

Tetraclorura de staniu funcţionează similar

$[M^{II}(CH_3-CN)_8][SnCl_6] : M^{II} = (Ca), Sr, Ba$ [2469]

Tetrahalogeno-complecşii de fier(III), galiu(III) şi taliu(III) generează complecşi similari [2468].

Deosebit de interesant este faptul că „dihalogenurile" de galiu(II), indiu(II) şi taliu(II) sînt în realitate formate din unităţi tetraedrice de $M^{III}Cl_4^{\ominus}$ şi M^{I} coordinaţi dodecaedric, prin urmare au structură de zircon mai mult sau mai puţin distorsionat. Determinări structurale sînt disponibile pentru $GaCl_2$, $GaBr_2$ şi $TlBr_2$:

$Ga^{I}[Ga^{III}Cl_4]$ [1050, 3247], $Ga^{I}[Ga^{III}Br_4]$ [3248], $Tl^{I}[Tl^{III}Br_4]$ [1292].

O structură similară se descrie pentru $KECl_4 : E = Al, Y$ [2889].

Ionul $AlCl_4^{\ominus}$ poate forma cu telurul o sare în care acesta constituie unităţi poliatomice, $Te_4(AlCl_4)_2$ [1813].

7.7.3. LIGANZI POLIATOMICI CU SULF ŞI SELEN

Se cunosc structuri cu anionul ditioferat(III) în care se realizează coordinanţa 8 [1580]. Astfel este ditioferatul(III) de cesiu $CsFeS_2$ [439].

Diseleno-feraţii (III) de potasiu şi rubidiu conţin metalele coordinate tot cu 8 Se, dar analogul de cesiu este cu N.C. 10 : $M^{I}FeSe_2 : M^{I} = K, Rb, Cs$ [440].

Într-o sulfură complexă de fier şi bariu : $Ba_7Fe_6S_{14}$ [2879] există FeS_4-tetraedric, cu cîte două muchii comune cu alţi tetraedri similari, iar ionii de bariu au coordinanţele 6, 7, 8 şi 9.

Tetratio-vanadatul(V) de tripotasiu, K_3VS_4, este o sare complexă din punct de vedere structural întrucît conţine K_I cu N.C. = 4 şi K_{II} cu N.C. = 8, S_I cu N.C. = 8 iar S_{II} şi S_{III} sînt cu coordinanţa 4 [272].

Oxigenul poate fi parţial înlocuit cu sulf în oxoanioni, de pildă : $CsReO_3S$ [1658] care este de tip scheelită, iar în reţeaua piroclorului cristalizează compuşii :

$Cd_2Nb_2O_6S$ [2245], $Cd_{2-x}Zn_xNb_2O_6S : 0 \leqslant x \leqslant 1{,}6$ şi $Cd_2Nb_2O_{7-x}S_x : 0 \leqslant x \leqslant 1$ [2049].

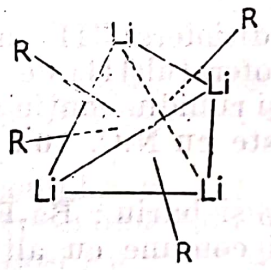
CAPITOLUL 8

LIGANZI ORGANICI ÎN STRUCTURI OCTACOORDINATE

8.1. HIDROCARBURI ŞI ANIONI DERIVAŢI

Hidrocarburile saturate, chimic inerte în condiţii obişnuite, nu formează complecşi metalici sesizabili.

În condiţii deosebite însă pot funcţiona fie ca donori de protoni generînd anioni, şi formînd compuşi ionici, fie ca acceptori de protoni formînd cationi. Anionii hidrocarburilor saturate dau naştere la structuri de tip cuşcă, în sărurile de litiu de formă tetraedrică-tetrapiramidată :



R = CH_3 [3146]
R = C_2H_5 [3008]
R = $(CH_3)_3C$ [3140]

Hidroxidul şi clorura de trimetil-platin tetrameri sînt de tip *cuban* : $[(CH_3)_3PtX]_4$: X = OH [1347, 2572], Cl [2572, 3027]; asemănător este şi etil-analogul respectiv : $[(H_5C_2)_3PtCl]_4$ [3027].

Trimetil-indiul este de asemenea tetramer, $[(CH_3)_3In]_4$ [65], probabil tot de tip cuban (tetraedru tetrapiramidat).

Cubanul însuşi, C_8H_8, izomer cu ciclooctatetraena dă reacţii deosebit de interesante cu Rh(I) [551, 552], iar octafenil-ciclooctatetraena este de fapt octafenil-cuban [1960].

Mulţi alţi alchili metalici se cunosc, de care se ocupă un articol de sinteză (cu 315 referinţe) [1971].

Hidroxidul de dimetil-galiu(III) este tetramer tetraedric flexibil, iar cel de aur(III) este plan-pătratic rigid : $[(CH_3)_2M(OH)]_4$: M = Ga, Au [3006].

Acetatul şi tiocianatul de dimetil-aur sînt compuşi dimeri, cu inele octaatomice : $[(H_3C)_2AuOC(CH_3)O]_2$ [275] şi $[H_3CAuSCN]_2$ [3007], iar percloratul de dimetil-fier formează cu naftiridina un complex octacoordinat : $(H_3C)_2Fe[Nftd]_3(ClO_4)_2$ [794].

Scanned with OKEN Scanner

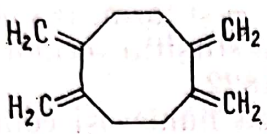
Protonarea hidrocarburilor saturate se face cu acidul protic cel mai puternic cunoscut, amestecul echimolecular de SbF_5 și HSO_3F, numit acid „magic". Disocierea are loc de pildă cu metanul, astfel :

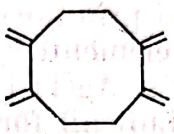
$$CH_4 + HSO_3F + SbF_5 \rightleftharpoons [CH_5]^{\oplus} + SO_3 + [SbF_6]^{\ominus} \quad [2194]$$

Acest proces elementar este urmat de eliminarea de H_2 și stabilirea de noi legături C—C (vezi p. 732).

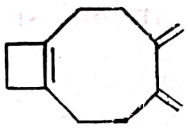
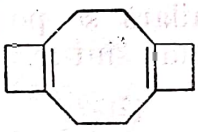
Inele octaatomice formează ciclooctanul și derivații săi. Cîțiva sînt cu deosebire interesanți, astfel :

— 1,2,5,6-tetrametilen-ciclooctanul :

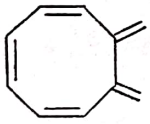
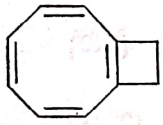


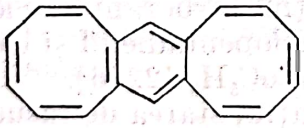
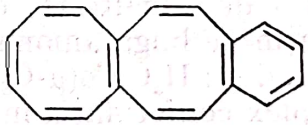
sau

[373]

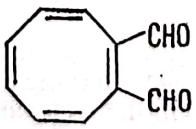
și izomerii săi, mono- și biciclic :



[373]

Alte sisteme ciclice analoage sînt :

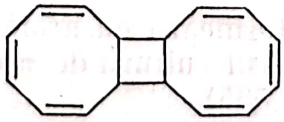


[897]



[897]

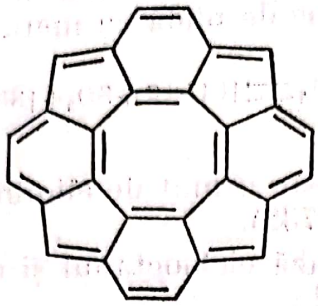


[897]

Ciclooctatetraena cunoaște și un dimer neplan


[65]

ca și numeroase sisteme condensate plane [1307], ca de pildă :



[1307]

Se cunoaște și o *ciclooctină* [1227].

Hidrocarburile nesaturate și aromatice se coordinează cu ușurință la atomi și ioni metalici prin norul lor π și formează complecșii π. Astfel de complecși formează elementele de la sfîrșitul seriilor *d*, cu olefinele simple, ca Ni, Pd, Pt dar și Ag(I) [75, 1822].

Anionul ciclopentadienil formează numeroși compuși cu unele metale și dacă metalul se mai leagă cu două legături σ de alți doi liganzi monodentați atunci un astfel de compus, de tip sandwich, se poate considera cu metalul octacoordinat : $(\pi\text{-}C_5H_5)_2MX_2$: M = Ti, Zr, Hf, V, Mo, W, X = halogen, H, σ-alchil, σ-aril, sau C≡O [977, 3226].

Octacoordinanță similară se poate atribui și altor complecși din această clasă de compuși, cum sînt :

$(\pi\text{-}C_5H_5)_2TiCl_2Al(C_2H_5)_2$ [2152]

$(\pi\text{-}C_5H_5)_2\overset{\frown}{Ti}\,X_5$: X = S, Se [1645]

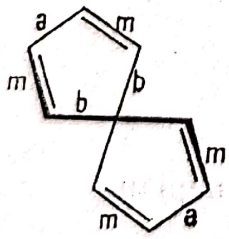
$(\pi\text{-}C_5H_5)_2Zr(-O-C_6H_5)_2$ [1602]

$(\pi\text{-}C_5H_5)_2Zr\begin{matrix}Li\\ \diagdown\\ \diagup\\ Si(C_6H_5)_3\end{matrix}$ [542]

$(\pi\text{-}C_5H_5)ClZr(acac)_2$ [2348]

Unii complecși de cobalt(III) conțin carborani și ciclopentadienă [1070] iar alții conțin pe lîngă anionul ciclopentadienil și ciclooctatetraenă care este un ligand μ : $H_5C_5Co(\mu\text{-}C_8H_8)CoC_5H_5$ [2276].

În acest complex conformația în spațiu, starea de răsucire a ciclooctatetraenei este aceea a unui dodecaedru trigonal alungit după axa principală ce trece prin muchiile *a*.



În ciclooctatetraenă notațiile legăturilor π sînt echivalente cu muchiile *m* ale dodecaedrului, iar legăturile simple cu muchiile *a* și două muchii *b* opuse.

O cușcă dodecaedrică se formează cu atomii de fier (punctele *A*) și de sulf (punctele *B*) în tetramerul sulfurii de π-ciclopentadienil-fier(III), $[(\pi\text{-}C_5H_5)FeS]_4$ [3131] (v. și p. 535).

Un interesant complex π este acela al uraniului(IV) cu ciclooctatetraena, uranocenul, care este un bis-[ciclooctatetraenilen]-uraniu(IV), deoarece uraniul se poate considera octacoordinat cu doi liganzi, avînd cicluri octaatomice [2465, 2909]. Complecși similari au ceriul și toriul : $Ce(C_8H_8)_2$ și $Th(C_8H_8)_2$ [2465] iar de la uraniu se cunoaște și complexul cu tetrametil-ciclooctatetraena, $U[C_8H_4(CH_3)_4]_2$ [2465].

Este remarcabil faptul că atît ciclooctatetraena cît și octametil-ciclooctatetraena sînt descrise cu conformație vană (baie) [374, 2665], însă cei doi anioni $C_8H_8^{2\ominus}$ coordinați la uraniu [142, 2464] și la toriu [142] sînt perfect *plani*, simetria corespunzătoare fiind D_{8h}. În complexul dimer al anionului ciclopentadienilic cu ceriu(III), clorură și tetrahidrofuran : $[(C_8H_8)(C_4H_8O)_2Ce(\mu\text{-}Cl)]_2$ [1350] inelele octaatomice $C_8H_8^{2\ominus}$ sînt de asemenea plane.

Un complex ce conține plumb octacoordinat cu două grupe fenil coordinate prin legături σ, este diioudura de bis-(dietilentriamină)-difenil-plumb(IV) : $[(H_5C_6)_2Pb(dien)_2]I_2$ [1391].

8.2. DERIVAȚI HALOGENAȚI

Acești compuși nu formează complecși stabili cu metalele, în unele cazuri labilitatea lor este o condiție a catalizei, la care și servesc dealtfel.

Totuși unii derivați halogenați au fost surprinși în complecși cu ionul de argint(I) [75, 76].

8.3. COMBINAȚII HIDROXILICE ȘI ETERI

Ca liganzi pot funcționa atît alcoolii cît și fenolii mono- și polivalenți. Ei se pot coordina ca atare solvatînd cationul unei sări sau se pot deprotona odată cu coordinarea formînd alcoxizi și aroxizi după natura radicalului hidrocarbonat.

8.3.1. ALCOOLI

Săruri cu alcool de solvatare. O metodă foarte comodă de obținere a unor săruri solvatate cu etanol este aceea de dizolvare a sărurilor hidratate în ester ortoformic, $HC(OCH_2—CH_3)_3$. Hidroliza cu apa din sare duce la formarea etanolului care ia locul apei din acvocomplex. Săruri hexahidratate au fost astfel transformate în săruri „hexaetanolate" [1741].

S-au preparat săruri cu etanol de cristalizare de la toriu și unele lantanide, în care se pare, după compoziție, că ar avea metalul octacoordinat :

$ThCl_4.4ROH$: R = C_2H_5 [390, 1406, 1476, 2540], n-C_4H_9 [390, 1476, 2540]

Metanolul și propanolul ar putea da săruri asemănătoare [390].

$K[Ln(NCS)_4(C_2H_5OH)_4]$: Ln = Pr, Nd [1149]

$M^I[Eu(NCS)_4(C_2H_5OH)_4]$: M^I = K, Rb, Cs [1146].

Azotatul de uranil cristalizează cu 2 moli de etanol

$UO_2(NO_3)_2(CH_3-CH_2OH)_2$ [2392].

Poziția *trans*-planară în hexagonul ecuatorial de coordinare din dihidratul acestui compus, este probabil ocupată de etanol.

Trimetil-carbinolul sau *terț*-butanolul se coordinează în număr de 4 sau 6 moli, la azotatul de cobalt și dacă ionul $NO_3^{\ominus}$ este coordinat chelatic bidentat s-ar putea ca unele specii complexe să fie octacoordinate :

$Co(NO_3)_2[(CH_3)_3COH]_n$: n = 4 sau 6 și $\{Co(NO_3)_3[(CH_3)_3COH]_3\}^{\ominus}$ [1544].

Cationii alcalino-pămîntoși au adesea coordinanța 8 sau mai mare. Sărurile lor cu multă glicerină reținută și prin legături de hidrogen conțin cationul înalt coordinat, ca de pildă în :

$Sr(NO_3)_2 8C_3H_5(OH)_3$ și $BaCl_2, 7C_3H_5(OH)_3 . 2H_2O$ [1201, 2960].

Acetil-acetonații unor lantanide cristalizează cu metanol, etanol sau alcooli cu mai mulți atomi de carbon [2481].

Sărurile alcoolilor, alcoxizii trecuți în revistă într-un referat de ansamblu [1971], pot forma structuri cu coordinanța 8. Cationii monovalenți formează tetrameri în formă de *cușcă cubică* deformată tetraedric tetrapiramidat :

$[(CH_3)_3COM^I]_4$: M^I = K, Rb, Cs [3144, 3145] și $(ROTl)_4$: R = C_2H_5, *n*-C_3H_7 [1925].

Tetrameri analogi formează de asemenea metil- și etil-beriliul cu monoeterul metilic al etilenglicolului :

$[RBeOCH_2CH_2OCH_3]_4$: R = CH_3, C_2H_5 [645].

În cazul *terț*-butoxizilor s-a stabilit că de la −20°C la −50°C încetează rotirea celor trei CH_3 iar la temperaturi și mai joase încetează și rotirea atomilor de hidrogen din fiecare grupă CH_3.

Unele lantanide (La, Pr, Nd) dau izopropilați și *terț*-butilați din care se pot obține chelați cu ester acetil-acetic care mai păstrează și anionul alcoxid :

$(RO)_nLn(CH_3COCHCOOC_2H_5)_m$: R = *i*-C_3H_7, *terț*-C_4H_9, n = 1, m = 2 și n = 2, m = 1 [2033].

În stare cristalină sînt polimeri și ar putea avea coordinanța mare, chiar 8 sau mai mult.

Niobiul(V) și tantalul(V) formează tris-acetil-acetonați micști cu 2 anioni *n*-butoxid, respectiv etoxid, în care se realizează coordinanța 8 :

$[H_3C(CH_2)_3O]_2Nb(acac)_3$ și $(H_3CCH_2O)_2Ta(acac)_3$ [1526].

Alcoxizii unor metale ca toriu $[Th(OR)_4]_n$ [383] și uraniu sînt polimeri. Este de presupus că în acești polimeri să fie octacoordinanța predominantă.

Uraniul(V) formează cu anionul metoxid un trimer şi un tetramer $[U(OCH_3)_5]_4$ [383]. Trimerul conţine uraniul hexacoordinat iar tetramerul, octacoordinat.

Hexametoxidul de uraniu(VI) este dimer : $[U(OCH_3)_6]_2$ [383].

S-au preparat alcoxizi de zirconiu, care în eventualitatea dimerizării ar fi octacoordinaţi : $(acac)Zr(NO_3)_2(OR)$: $R = C_nH_{2n+1}$; $2 \leqslant n \leqslant 9$ [400].

Alcoxizii pot înlocui halogenii în unele structuri de tip cuşcă. De pildă :

$Na_2[Mo_6X_8](OR)_6$: X = Cl, R = CH_3, C_2H_5 ; X = Br, CH_3O, R = CH_3 [2144]; X = CH_3O, R = C_6H_5 [2145] şi

$Na_2[Mo_6(OCH_3)_4(OC_6H_5)_4](OC_6H_5)_6$ [2145].

Poliolii, ca etilenglicolul, pot complexa cu uşurinţă ioni metalici, de pildă forma β_2 a oxohidroxidului feric(III) proaspăt precipitat, se solvă uşor în apă dacă sînt prezenţi polioli [2125].

Etilenglicolul poate înlocui cîte doi moli de apă din acetil-acetonaţii metalici dihidrataţi [941].

Sărurile chelatice ale etilenglicolului s-au preparat de la multe metale, care mai conţin şi alţi liganzi. Titanul [2416] şi plumbul [3079] se numără printre ele, dar niobiul, tantalul sau osmiul, de pildă, formează cu uşurinţă etilenglicolaţi. Pierderea celor doi protoni se petrece cu mare uşurinţă dacă α-glicolul conţine radicali puternic electronegativi ca de pildă, perfluor-pinacolul

$$\begin{matrix}(CF_3)_2C-OH \\ | \\ (CF_3)_2C-OH\end{matrix} \qquad [48]$$

al cărui anion bivalent este un bun ligand bidentat. Pînă în prezent s-au preparat numeroşi anioni bis-chelatici [Ni, Cu, Zn] şi tris-chelatici [Al, Fe(III)] dar există posibilitatea formării anionilor tetrakis-chelatici cu ioni potriviţi ca Zr, Hf, Th, U(IV) sau chiar ioni ai lantanidelor.

Este deosebit de interesant că s-a obţinut un derivat al metanolului ca ester al acidului boric legat de carbon prin bor :

$C[-B(OCH_3)_2]_4$ [1947]

Dintre polioli, mio-inositolul asigură sodiului octacoordinanţă într-un hexafosfat hidratat [327].

8.3.2. FENOLI

Fenolii simpli nu au fost prea mult folosiţi pentru obţinerea altor săruri decît cele alcaline.

Cîteva lucrări se ocupă cu fenolul ca ligand faţă de Ag [1822] sau faţă de zirconiu. Anionul fenolat se coordinează la zirconiu în complexul organometalic diciclopentadienil-bis-fenolato)-zirconiu $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Zr(O-C_6H_5)_2$ [1602] în care zirconiul se poate considera octacoordinat.

Se cunosc fenolaţi ai unor compuşi de tip cuşcă :

$Na_2[Mo_6(OCH_3)_8](OC_6H_5)_6$ [2145]; $Na_2[Mo_6(OCH_3)_4(OC_6H_5)_4](OC_6H_5)_6$ [2145]

Nitrofenolii și halogeno-nitrofenolii cunosc un mare număr de săruri adesea cu multă apă de cristalizare, săruri în care este probabilă o coordinanță mare, printre care 8. Principalele săruri ale acestora sînt :

– de la *p*-nitrofenol, $C_6H_5O_3N$

$M[C_6H_4O_3N]_2.nH_2O$: M = Mg, Ba, n = 8, M = Ca, n = 4 M = Sr, n = 7 [1019]

$M[C_6H_4O_3N]_2[C_6H_5O_3N]_2 \cdot nH_2O$: M = Ca, n = 8 și M = Ba, n = 4 [1019]

– de la 2-clor-4-nitrofenol, $C_6H_4O_3NCl$

$M[C_6H_3O_3NCl]_2.nH_2O$: M = Ca, n = 4, M = Ba, n = 7 [933]

– de la-2-brom-4-nitrofenol, $C_6H_4O_3NBr$

$Ba[C_6H_3O_3NBr]_2.6H_2O$ [471]

– de la 4,6-diclor-2-nitrofenol, $C_6H_3O_3NCl_2$

$Ca[C_6H_2O_3NCl_2]_2.4H_2O$ [1777]

– de la 4,6-dibrom-2-nitrofenol, $C_6H_3O_3NBr_2$

$Ca[C_6H_2O_3NBr_2]_2.6H_2O$ [1777]

– de la 4-clor-6-brom-2-nitrofenol, $C_6H_3O_3NClBr$

$Ca[C_6H_2O_3NClBr]_2.4H_2O$ [1778]

– de la X,X-dibrom-2-nitrofenol : $C_6H_3O_3NBr_2$

$Ba[C_6H_2O_3NBr_2]_2.6H_2O$ [1771]

– de la 2,4,6-tribrom-3-nitrofenol : $C_6H_2O_3NBr_3$

$Ba[C_6HO_3NBr_3].8H_2O$ [738]

– de la 2,6-diclor-4-nitrofenol, $C_6H_3O_3NCl_2$

$M[C_6H_2O_3NCl_2]_2.nH_2O$: M = Ca, n = 9 [2710], M = Ba, n = 8 [2120], 4 [2710]

– de la 2,6-dibrom-4-nitrofenol, $C_6H_3O_3NBr_2$

$M[C_6H_2O_3NBr_2]_2.nH_2O$: M = Ca, n = 4 [907], M = Ba, n = 10 [471]

– de la 2,4-dinitrofenol, $C_6H_4O_5N_2$

$Ba[C_6H_3O_5N_2] \cdot nH_2O$: n = 4 [679], 5, 6 și 7 [1393]

– de la 6-clor-2,4-dinitrofenol : $C_6H_3O_5N_2Cl$

$M[C_6H_2O_5N_2Cl]_2.nH_2O$: M = Ca, n = 7 și M = Ba, n = 9–10 [97]

– de la 6-brom-2,4-dinitrofenol, $C_6H_3O_5N_2Br$

$M[C_6H_2O_5N_2Br]_2.nH_2O$: M = Ca, n = 7 și 8 [98], 12 [1392]; M = Ba, n = 4 [187] $3\frac{1}{2}$ [1392]

– de la acidul picric : $C_6H_3O_7N_3$

$M[C_6H_2O_7N_3]_2.nH_2O$: M = Mg, n = 8 [3030]; M = Ca, n = 10 [2780], 6 [3030], 5 [1892]; M = Sr, n = 6 [2483], 5 [2780]; M = Ba, n = 6 [1728], 5 [679, 1891, 1892], 4 [2383], 3 [679]; M = Mn, Fe, n = 8 [2781]; M = Zn, n = 9 [2780], 8 [1892, 1893]; M = Hg, n = 4 [1260]; M = Pb, n = 5 [2483], 4 [2780]

Scanned with OKEN Scanner

$M[C_6H_2O_7N_3]_3.8H_2O$: M = Sm [634], Yb [636]

$M[C_6H_2O_7N_3]_4$: M = Ti [1759], Zr [2781]

$Ti[C_6H_2O_7N_3]_4.2TiCl_4$ [1759]

– de la acidul picric provin şi picraţi complecşi :

$Na_6[M^{II}(C_6H_2O_7N_3)_8].12H_2O$: M^{II} = Fe, Co, Ni, Zn, Cd [2119]

– de la 2,4,5-trinitrofenol : $C_6H_3O_7N_3$

$Ba[C_6H_2O_7N_3]_2.4H_2O$ [1310]

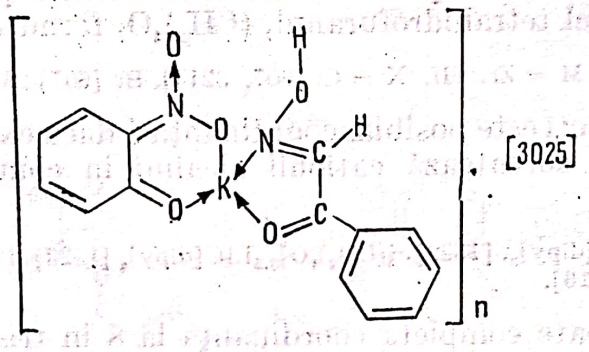
– de la 2-nitrozo-1-naftol : $C_{10}H_7O_2N$

$Zr[C_{10}H_6O_2N]_4$ [1504]

– de la 2,4-dinitro-1-naftol : $C_{10}H_6O_5N_2$

$M[C_{10}H_5O_5N_2]_2.nH_2O$: M = Ca, n = 6; M = Sr, Ba, n = 3 [1932]

o-Nitrofenolatul de potasiu coordinează izonitrozo-acetofenonă (într-o structură polimeră) probabil cu K octacoordinat :



[3025]

iar picratul formează o sare cu un complex cu aur în care atomul metalic central este coordinat cubic de 8Au : $\{[(p\text{-}H_3CC_6H_4)_3P]_8Au_9\}[C_6H_2O_7N_3]_3$ [257].

Pirocatechina, *o*-dihidroxi-benzenul, formează fenolaţi complecşi cu toriu şi uraniu(IV), ca de pildă :

$(NH_4)_2[Th(C_6H_4O_2)_3].mH_2O$: m = 7 [2542], 5 [2539]

$M_{6-n}H_n[U_2(C_6H_4O_2)_7].mH_2O$: n = 2, M = NH_4, m = 6 [2529, 2539]; n = 2, M = K, m = 3 şi n = 0, M = $H_2NC(NH_2)_2$, m = 14 [2529]

$M_{4-n}H_n[U(C_6H_4O_2)_4].mH_2O$: n = 2, M = NH_4, m = 16 şi M = pyH, m = 6 [1985], n = 0, M = K, m = 12 şi M = Na, m = 21 [1985]

Zirconiul (hafniul) şi toriul formează chelaţi cu fenoli bivalenţi care închid probabil inele de 6 şi de 7 atomi.

1,8-Dihidroxi-naftalenul ($C_{10}H_8O_2$) poate forma inele hexaatomice iar 2,2′-dihidroxi-bifenilul ($C_{12}H_{10}O_2$) şi 2,2′-dihidroxi-binaftilul ($C_{20}H_{14}O_2$)

$H_2[ML_3]$: M = Zr (Hf), Th, L = $C_{10}H_6O_2$, $C_{12}H_8O_2$, $C_{20}H_{12}O_2$ [73]

inele heptaatomice. În formulările de mai sus s-ar părea că metalele sînt hexacoordinate, dar este probabilă o stare polimeră prin care coordinanţa creşte şi liganzii nu închid inele ci formează punţi.

Scanned with OKEN Scanner

8.3.3. ETERI

Eterii simpli completează coordinarea ionilor metalici dacă prin anionii legați nu se produce saturarea din punct de vedere coordinativ. Astfel, azotatul de uranil cristalizează cu doi moli de eter etilic $UO_2(NO_3)_2[O(C_2H_5)_2]_2$ [2392, 3050] care se coordinează probabil *trans*-planar în inelul hexagonal al planului ecuatorial (v. p. 452 și u.). La extracția azotatului de uranil apa este înlocuită la coordinare cu eteri ca, metil-benzil-eter, dibutil-eter, etil-propil-eter sau dipropil-eter [1935].

Dimetil-eterul etilenglicolului se poate coordina alături de dinitrilul acidului dimetil maleic în tetrahalogenurile următoare :

$[CH_3OCH_2CH_2OCH_3]MX_4[NCC(CH_3)C(CH_3)CN]$: M = Ti, V, Sn, X = Cl și M = Ti, X = Br [618].

8.3.4. ETERI CICLICI

Eterii de acest fel se pot coordina de asemenea pentru completarea coordinanței. Astfel tetrahidrofuranul, $(CH_2)_4O$, formează aducții :

$MX_4[(CH_2)_4O]_2$: M = Zr, Hf, X = Cl [607, 3214], Br [607] ; M = Zr, X = Br [3214].

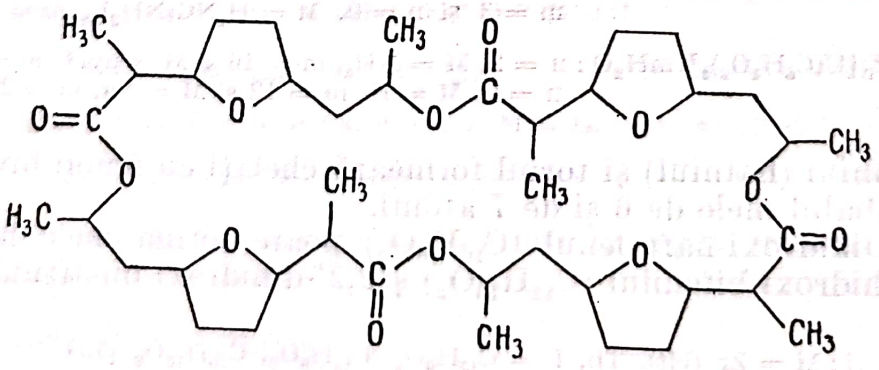
În acești aducți este posibilă coordinanța 8 dacă există stare polimeră. Tetrahidrofuranul solvatează cationii alcalini în complecșii element-dipiridilici :

$[(CH_2)_4O]_3LiYb[dipy]_3$, [1322], $[(CH_2)_4O]_{3,5}LiU[dipy]_4$ [1323] și $[(CH_2)_4O]_8Na_4M[dipy]_4$: M = U [1323], Th [1316].

Dioxanul poate completa coordinanța la 8 în tris-β-dicetonații lantanidelor : $[O(CH_2CH_2)_2O]M[RCOCHCOR']_3$: M = Y, Eu [567, 1439, 2191]. Dacă se coordinează și apă, dioxanul este legat în rețea, probabil numai prin legături de hidrogen, ca de pildă în compusul :

$(H_2O)_2Ln[acac]_3.0{,}5[O(CH_2CH_2)_2O]$ [2481]

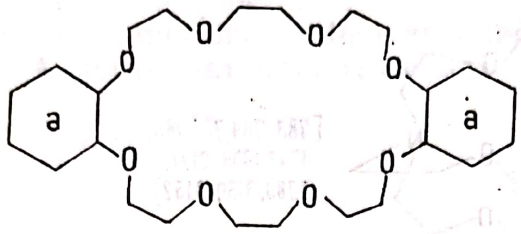
S-au sintetizat eteri macrociclici care pot funcționa octadentat. Astfel nonactina un eter macrociclic de structura :



conține 8 atomi de oxigen eteric și 4 atomi carbonilici. Acest eter coordinează potasiul din KNCS cu 4 O eterici și cei 4 O carbonilici, aproximativ după o simetrie cubică [803, 1587].

Scanned with OKEN Scanner

Un alt sistem macrociclic cu 24 de atomi, din care 8 atomi de oxigen eteric, este următorul :

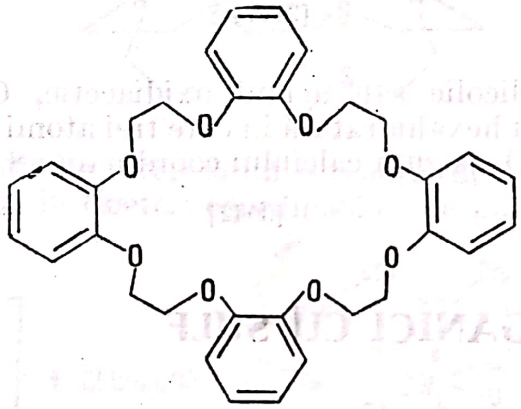


; a = benzo; 1,2–ciclohexilen; 2,3– nafto [2292]

Sărurile ce conţin anioni $SCN^{\ominus}$ sau $I_3^{\ominus}$ coordinează acest polieter asigurînd octacoordinanţă ionilor următoarelor elemente : Na, K, Rb, Cs, Tl(I), Ca, Sr, Ba, La(III), Ce(III) [2292].

Au fost sintetizaţi numeroşi alţi polieteri macrociclici de acest tip [2293] care formează „criptaţi" cu cationii metalici.

Printre aceştia se numără şi tetrabenzo(24)-corona(8) :

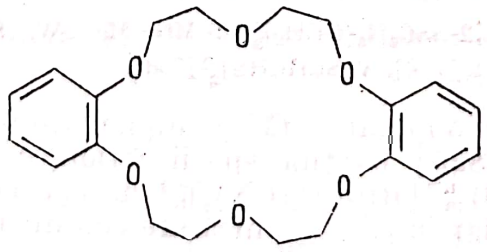


[2294]

fiind studiaţi următorii cationi complexaţi :

$Li^{\oplus}$, $Na^{\oplus}$, $K^{\oplus}$, $Rb^{\oplus}$, $Cs^{\oplus}$, $NH_4^{\oplus}$, $RNH_3^{\oplus}$, $Ag^{\oplus}$, $Au^{\oplus}$, $Ca^{2\oplus}$, $Sr^{2\oplus}$, $Ba^{2\oplus}$, $Ra^{2\oplus}$, $Zn^{2\oplus}$, $Cd^{2\oplus}$, $Hg^{2\oplus}$, $La^{3\oplus}$, $Ce^{3\oplus}$, $Tl^{\oplus}$, şi $Pb^{2\oplus}$ [2294].

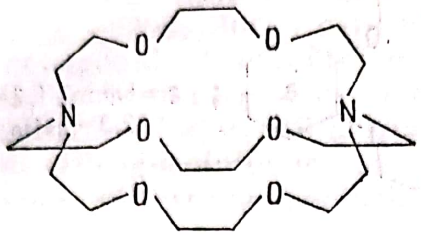
Dacă polieterul macrociclic are mai puţini atomi de oxigen donori atunci se reţine apă sau anion pentru a asigura octacoordinanţa unor cationi cum sînt sodiul sau potasiul. Astfel dibenzo(18)-corona(6)



[509, 3024, 3026]

coordinează metalul alcalin hexagonal planar iar perpendicular pe acest plan se reţin $2H_2O$ axial, asigurîndu-se geometria de coordinare bipiramidal hexagonală potasiului din bromură [509, 3024] ca şi sodiului Na_I din bromura acestuia care în reţea conţine şi Na_{II} aceasta deosebindu-se de Na_I prin aceea că are coordinat 1 Br şi 1 H_2O în loc de 2 H_2O [3026].

Un alt hexaeter, triciclic, se obține din 2 moli de trietanolamină și 3 moli de etilenglicol, fiind astfel un diaminohexaeter. El a fost studiat foarte mult :



[783, 784, 785, 786, 1747, 1998, 2127, 2789, 3150, 3152]

Criptatul obținut cu RbSCN că monohidrat conține cationul coordinat trigonal prismatic de 6 O iar pe fețele triunghiulare cei doi atomi de N completează coordinanța la 8. Dintre complecșii alcalini și alcalino-teroși se remarcă în mod deosebit marea diferență de stabilitate între criptatul de calciu și cel de stronțiu :

$\lg K_{Ca} = 4{,}1$ și

$\lg K_{Sr} = 13{,}0$ [2127]

Eterul acidului glicolic sau acidul oxidiacetic, $O(CH_2—COOH)_2$, formează o sare de calciu hexahidratată în care trei atomi de O din anionul acidului și 5 O din 5 H_2O asigură calciului coordinanța 8 :

$Ca[O(CH_2COO)_2]6H_2O$ [3042]

8.4. LIGANZI ORGANICI CU SULF

8.4.1. TIOLI ȘI TIOETERI

Coordinarea tiolilor la ioni metalici, obișnuit, nu păstrează protonul ci se formează mercaptide. Complecși se formează dacă există posibilitatea chelatizării, favorabile steric. Astfel de complecși pînă acum nu se cunosc pentru structuri octacoordinate dar coordinarea prismatic trigonală pe care o asumă la hexacoordinanță, este remarcabilă. Astfel de complecși sînt :

$Mo[SCHCHS]_3$ [2816], $M[1,2\text{-}SSC_6H_3\text{-}4\text{-}CH_3]_3^{n\ominus}$: M = Mo, W, Re, n = 0 [2888], M = Co, n = 4 [1713] M = V, n = 1 [758], $V[SCRCRS]_3^{\ominus}$ [758].

Sarea de rubidiu monohidratată a dimercapto-maleonitrilului $Rb_2[SC(CN)C(CN)S].H_2O$ [825] conține specii cationice și anionice polimere de rubidiu $[Rb(H_2O)]_n^{n\oplus}[RbS_2C_2(CN)_2]_n^{n\ominus}$ în specia cationică rubidiul fiind heptacoordinat iar în cea anionică are coordinanța 8.

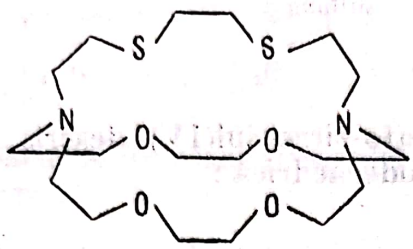
Tioeterii pot da aducți cu unele tetrahalogenuri realizîndu-se probabil coordinanța 8, ca de pildă cu bis-tioeterii etilen-dimercaptanului, cu radicalii metil, etil și fenil :

$MX_4[RSCH_2CH_2SR]_2$: R = CH_3, C_2H_5, C_6H_5, M = Ti, V, Sn, X = Cl și M = Ti, X = Br [618]

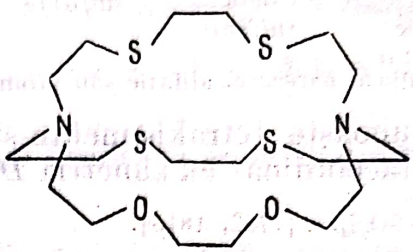
Tioeterii ciclici formează aducţi similari :

$MX_4[S(CH_2)_4]_2$: M = Zr, Hf, X = Cl [618, 3214], Br [618]; M = Zr, X = Br [3214]

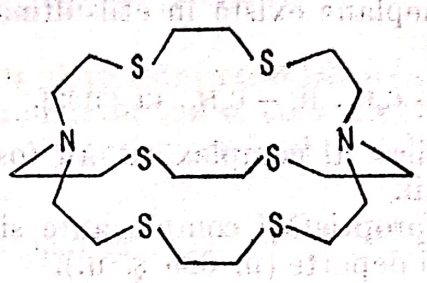
S-au preparat tioeteri triciclici care sînt în acelaşi timp diamine şi eteri care pot funcţiona ca liganzi octadentaţi, formînd *criptaţi* cu ionii metalici. Astfel de amino-eteri-tioeteri sînt :



şi

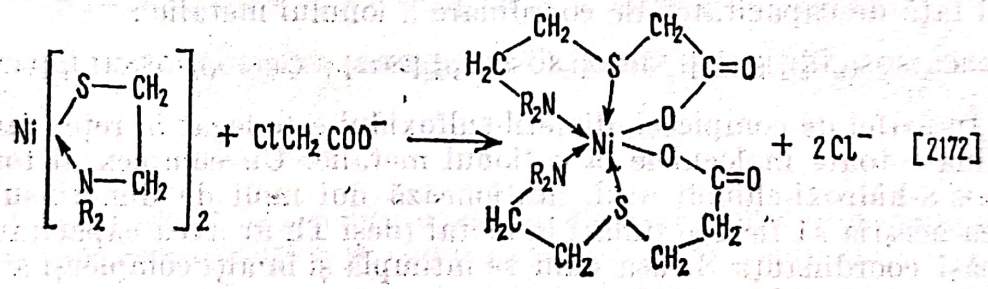


[786]



[786]

Este deosebit de interesantă o reacţie de transformare a unor bis-amino-mercaptide în tioeteri coordinaţi ca de pildă în reacţia :



[2172]

O altă reacţie este aceea a formării tionitrozo-compuşilor stabilizaţi prin complexare la un metal :

$$[(CH_3)_3C{-}N]_2S + Fe(CO)_5 \xrightarrow{C_6H_{14}} Fe_2(CO)_6[(CH_3)_3CNS] \quad [2213]$$

la fel se formează şi derivatul aromatic : $Fe_2(CO)_6[SNC_6H_5]$ [2213].

În astfel de reacţii se remarcă stabilizarea unor compuşi coordinaţi la ionul metalic, care altfel nu s-ar putea obţine (ca şi derivaţii ciclobutadienei, de pildă, remarcîndu-se marea importanţă a compuşilor metalici în sintezele organice.

S-au preparat unele mercaptide metalice, care sînt constituite din tetrameri probabil de tip *cuban* (tetraedru tetrapiramidat). Compuşii de beriliu, magneziu şi reniu sînt :

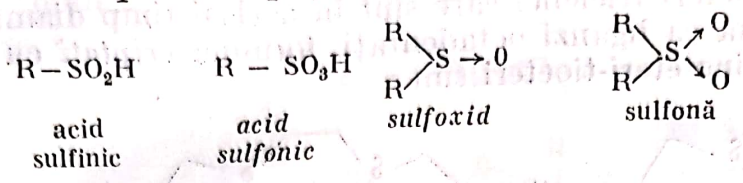
$[RBeSR']_4$: R = C_2H_5 R' = C_2H_5, $(H_3C)_2CH$, $(H_3C)_3C$ [644]; R = CH_3, R' = $(H_3C)_3C$ [644]

$[RMgSR']_4$: R = CH_3, R' = $CH_2CH_2N(CH_3)_2$; R = C_2H_5, R' = $(H_3C)_3C$ [644]

$[(OC)_3ReSCH_3]_4$ [1963]

8.4.2. LIGANZI OXIGENAŢI AI SULFULUI

Principalii compuşi oxigenaţi organici ai sulfului sînt :



acid sulfinic — *acid sulfonic* — *sulfoxid* — sulfonă

R fiind un radical oarecare, alifatic sau aromatic.

Se cunoaşte tetrakis-metan-sulfinato-zirconiul(IV) descris a avea metalul octacoordinat cu simetria D_{2d}, dodecaedrică :

$[CH_3-SO_2]_4Zr$ [1722, 1815].

Inele octaatomice neplane există în etilsulfinatul de dietilgaliu(III) şi de clor-etil-galiu(III) :

$[RR'Ga(OOSC_2H_5)]_2$: R = C_2H_5, R' = C_2H_5, Cl [3133].

Din punctul de vedere al complexării au fost studiaţi mai mult acizii sulfonici şi sulfoxizii.

Acizii sulfonici cu proprietăţi complexante sînt obişnuit funcţiuni mixte şi vor fi trataţi mai departe (p. 825 şi u.).

8.4.2.1. Sulfoxizi. Dialchil-sulfoxizii cunosc un mare număr de compuşi complecşi. Capul de serie, dimetil-sulfoxidul este studiat cel mai mult. Se cunosc substanţe izolate cu un număr excesiv de mare de moli de ligand faţă de capacitatea de coordinare a ionului metalic :

$NiCl_2.8OS(CH_3)_2$ [1103], $Ni(NO_3)_28OS(CH_3)_2$ [2942] şi $Cu(ClO_4)_29OS(CH_3)_2$ [1477].

În astfel de complecşi, dimetil-sulfoxidul este legat în reţea fără a fi coordinate toate moleculele la cationul metalic. Un complex al toriului, tetrakis-8-hidroxi-chinolinatul, adiţionează doi moli de dimetil-sulfoxid fără ca aceştia să fie coordinaţi la metal (deşi Th ar avea capacitatea de a depăşi coordinanţa 8, aşa cum se întîmplă şi în alţi complecşi ai săi) : $Th[oxin]_4 \cdot 2OS(CH_3)_2$ [694].

Cîte 8 moli de dimetil-sulfoxid coordinează percloraţii lantanidelor uşoare, în care percloratul nu este legat la metal :

$Ln[OS(CH_3)_2]_8(ClO_4)_3$: Ln = La, Ce, Pr, Nd [1674, 1696]

Lantanidele mai grele formează complecşi cu 7 sau chiar 6 molecule coordinate, ce arată scăderea numărului de coordinaţie în serie [1674, 1696]. Itriul are N.C. = 7, iar scandiul N.C. = 6 [1697].

Anionii mai bazici, ca de pildă azotatul sau clorura, reţin mai puţin ligand pentru că şi anionii se coordinează la cationul lantanidic. Triclorurile sînt dimere prin punţi de $Cl^{\ominus}$ şi octacoordinanţa se asigură cu cîte 4 moli de dimetilsulfoxid pentru următoarele lantanide :

$\{[(CH_3)_2SO]_4LnCl_2(-\mu-Cl)\}_2$: Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd [2439].

Acelaşi număr de moli de ligand reţin şi azotaţii :

$[(CH_3)_2SO]_4Ln(NO_3)_3$: Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd [2437, 2438]

în care octacoordinanţa s-ar putea realiza dacă un $NO_3^{\ominus}$ este bidentat şi doi $NO_3^{\ominus}$ monodentaţi, sau dacă doi sînt legaţi bidentat iar al treilea este necoordinat la metal.

Tetraclorurile unor actinide formează cu dimetil-sulfoxidul complecşi de adiţie — aducţi — cum sînt :

$MCl_4 . nOS(CH_3)_2$: M = U, Np, n = 7 ; M = Th, U, Np, n = 5 şi 3 [168]

$ThBr_4 . nOS(CH_3)_2 . mH_2O$: n = 4, m = 4 ; n = 6, m = 3 ; n = 8, m = 0 ; n = 10, m = 4,5 [1449].

Sărurile de toriu şi cu alţi anioni formează aducţi cu dimetil-sulfoxid şi apă :

$ThL_4 mOS(CH_3)_2 nH_2O$: L = Cl, Br, I, NO_3 ; m, în funcţie de L poate lua valorile 1, 2, 3, 6, 7, 8, 9, 10 sau 11 [2059].

Complexul intern al toriului cu 8-hidroxichinolina reţine 2 moli de dimetil-sulfoxid, dar numai un mol se coordinează la metal asigurînd acestuia coordinanţa 9 — antiprismatică+1 — celălalt mol fiind inclus în reţea mai slab :

$(H_3C)_2SOTh[oxin]_4(CH_3)_2SO$ [2795].

Difenil-sulfoxidul formează cu halogenurile şi tiocianatul de toriu complecşi octacoordinaţi (probabil antiprismatici) :

$ThX_4[OS(C_6H_5)_2]_4$: X = Cl, Br, NCS [2618] şi $I_2Th[OS(C_6H_5)_2]_6I_2$ [2618].

Percloratul conţine toriul octaedric : $Th[OS(C_6H_5)_2]_6(ClO_4)$ iar azotatul conţine toriul cu N.C. = 11 :

$Th[OS(C_6H_5)_2]_3(NO_3)_4$ [2618].

S-au preparat tris-β-dicetonaţi ai unor elemente din pămînturile rare, în care coordinanţa 8 se completează cu dihexil-sulfoxid :

$[(n\text{-}C_6H_{13})_2SO]_2M[RCOCHCOR']_3$: M = Y, Eu [567, 1439, 2191].

Azotaţii şi perclorataţii lantanidelor cristalizează şi ei cu dimetil-sulfoxid [2842]. S-au preparat complecşi ai perclorataţilor de lantanide cu tetrametilen-sulfoxid care se reţine în proporţie tot mai mică pe măsură ce creşte numărul de ordine al lantanidului :

$Ln[OS(CH_2)_4]_n(ClO_4)_3$: Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, n = 8 ; Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Y, n = 7,5 ; Ln = Tm, Yb, Lu, n = 7 [3316]

Perclorataţii lantanidelor formează cu *dimetil-selenoxid* complecşi cu 8 moli de ligand, lantanidul fiind coordinat probabil antiprismatic (simetrie D_4) :

$Ln[OSe(CH_3)_2]_8(ClO_4)_3$: Ln = Ce, Pr, Nd, Sm, Eu—Er, Yb [2229].

Dietil-ditio-fosfinaţii de Zn şi Cd izostructurali conţin inele octaatomice [529].

8.5. LIGANZI ORGANICI CU AZOT

8.5.1. AMINE

Toate tipurile de amine se pot coordina la cationi metalici pentru a forma ammino-complecşi organici. Atît aminele primare cît şi cele secundare şi terţiare, atît cele alifatice cît şi cele aromatice şi chiar heterociclice, generează un foarte mare număr de complecşi. Aceste amine în cele mai multe combinaţii completează numărul de coordinaţie a unor complecşi cu alţi liganzi, funcţionînd ca adenzi ce duc la aducţi. Astfel de aducţi cu octacoordinanţă probabilă se cunosc de la multe elemente, ca de pildă, cu metil-amină :

$MCl_4(CH_3NH_2)_4$: M = Zr, Pb [1943] Th [1943, 2110], Pt [1509] şi $Ce(SO_4)_2(CH_3NH_2)_4$ [2148]; cu dimetil-amină : $ZrBr_4[(CH_3)_2NH]_4$ [2394]; cu trimetil-amină : $TeF_6[(CH_3)_3N]_2$ [2110] sau cu metil-amină parţial deprotonată (metil-amido-aduct) $TaCl_3(NHCH_3)_2(NH_2CH_3)_3$ [547].

Zirconiul (ca şi Ti şi Ta) formează dimetil-amido-complex şi dietil-amido-complex : $Zr[N(CH_3)_2]_4$ şi $Zr[N(CH_2—CH_3)_2]_4$ [386] în care probabil există metalul coordinat cu 8 atomi de azot, într-o reţea polimeră.

Etilamina formează aducţi similari, de pildă :

$MX_4(C_2H_5NH_2)_4$: M = Zr, Pb, Th, X = Cl şi M = Zr, Th, X = Br [1943], precum şi $Ce(SO_4)_2(C_2H_5NH_2)_4$ [2148]. O parţială deprotonare duce la formarea aductului amidic : $TaCl_3(NHC_2H_5)_2(NH_2C_2H_5)_3$ [547]. *n*-Propil-amina cunoaşte aducţi similari : $MX_4(n\text{-}C_3H_7NH_2)_4$: M = Zr, Th, Pb [1943], U [1523] şi $Ce(SO_4)_2(n\text{-}C_3H_7NH_2)_4$ [2148] ca şi *n*-butil-amina în aducţii : $(n\text{-}C_4H_9NH_2)_2M[RCOCHCOR']_3$: M = Y, Eu [567. 1439, 2191] şi $(n\text{-}C_4H_9NH_2)_4Ce(SO_4)_2$ [2148].

Deprotonarea aminelor primare şi secundare duce la formarea amidei metalice cum s-a văzut mai înainte. O lucrare de ansamblu [2193] se ocupă de asemenea amide metalice.

Este deosebit de interesant faptul că bis-(trimetil-silil)-amina formează tris-amide cu lantanidele :

$Ln\{N[Si(CH_3)_3]_2\}_3$: Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Lu [387]

care, aşa cum arată studiile preliminare de raze X, sînt monomeri cu *lantanid tricoordinat.*

Aminele secundare ciclice, ca piperidina, pot forma aducţi similari

$[(CH_2)_5NH]_2M[RCOCHCOR']_3$: M = Y, Eu [567, 1439, 2191]; $[(CH_2)_5NH]_2Eu[Ttfac]_3$ [2973].

Aminele aromatice, ca anilina, reacţionează asemănător :

$MX_4(C_6H_5NH_2)_4$: M = Zr, Th, X = Cl, Br [1943], M = Th, X = Cl [2110], Br [3279]

$(C_6H_5NH_2)_2UO_2(CH_3COO)_2 \cdot nH_2O$: n = 0 şi 2 [1424]

$[WBr_3(C_6H_5NH_2)_5]^{2\oplus}$ [2398].

Se cunosc aducţi şi cu amine terţiare aromatice ca *p*-nitrozo-dimetil- şi *p*-nitrozo-dietil-anilina ;

$(NO_3)_2UO_2[R_2NC_6H_4NO]_n$: R = CH_3, C_2H_5 şi n = 1 şi 2 [2456].

Scanned with OKEN Scanner

Un cation al wolframului coordinează amine terțiare triaromatice : $[WBr_3(Ar_3N)_5]^{2\oplus}$: Ar = radical aril [2399].

Poliaminele închid inele chelatice. Cel mai studiat ligand este etilen-diamina, cuprinsă într-un referat de ansamblu cu 159 referințe [2599]. Tetrakis-chelați formează etilen-diamina în acetonitril cu săruri anhidre ale lantanidelor :

$[Ln(en)_4]X_3$: X = $NO_3^{\ominus}$ $ClO_4^{\ominus}$, $Cl^{\ominus}$, $Br^{\ominus}$ [1000, 1001].

Aducți cu etilen-diamină s-au izolat cu β-dicetonați de europiu [1643] :

[en]Eu[bac]$_3$ [1740] și [en]Eu[dbm]$_3$ [1740, 2652] și cu azotat de uranil [en]$UO_2(NO_3)_2$ [3127].

Aducți similari se cunosc cu perclorat de nichel care s-au izolat în două forme izomere, unul portocaliu cu ioni $ClO_4^{\ominus}$ și altul albastru deschis ce conține anionul perclorat legat bidentat de nichel : $Ni(en)_2(ClO_4)_2$ [926].

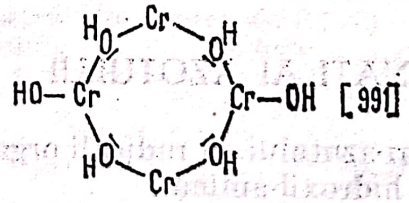
Perclorat bidentat s-a găsit și în complexul cu N,N,N′-trimetil-etilen-diamină :

$Ni[CH_3NHCH_2CH_2N(CH_3)_2]_2(ClO_4)_2$ [2277].

Formiatul de nichel complexat cu 2 moli de etilendiamină sau 1,2-propilen-diamină ar putea fi de structură asemănătoare :

$(en)_2Ni(OOCH)_2$ și $(pn)_2Ni(OOCH)_2$ [2147].

Complecșii similari cu crom(III) s-au dovedit a fi hexacoordinați [1545, 1546, 1709, 3196] deoarece etilen-diamina poate funcționa și ca ligand monodentat. Cromul formează un hidroxo-complex cationic cu etilen-diamina în care toți atomii de Cr sînt aproximativ octacoordinați $[Cr_4(OH)_6(en)_6]^{6\oplus}$ [991] și în același timp se închide și un inel de 8 atomi :



[991]

Derivații etilen-diaminici se pot coordina la β-dicetonații metalici completîndu-le acestora numărul de coordinație la generatorul de complex [941].

Dietilen-triamina se coordinează la ionii lantanidici din azotații acestora : $Ln(dien)_3(NO_3)_3$ [1002], asigurînd ionului central coordinanța 9, și $\{[dien]_2Ln(OONO)\}(NO_3)_2$ [1002] în care lantanidul se află octacoordinat.

Dietilen-triamina generează prin coordinare și alte structuri octacoordinate, ca de pildă cu uranil și cu plumb (cu cuprul se realizează o coordinare trigonală prismatică [2865]) :

$(O_2)_2(H_2O)Cr[dien]$ [1383] și $(C_6H_5)_2Pb[dien]_2$ [1391].

Tetraamina 2,2′,2″-triamino-trietil-amina se coordinează în proporţie de doi moli la un mol de perclorat de lantanid, formînd cationi octacoordinaţi $Ln[N(CH_2CH_2NH_2)_3]_2(ClO_4)_3$ [999], pe cînd azotaţii lantanidelor formează specii complexe în care şi anionul se coordinează la generatorul de complex [999].

Alte amine se pot coordina la unele metale şi săruri, ca de pildă cocaina la uranilul din azotatul acestuia : $UO_2(NO_3)_2(C_{17}H_{21}NO_4)$ [2227].

Reacţiile unor amine coordinate sau ale unor amide metalice au o mare valoare preparativă (v. de pildă [386] şi [2172]).

Hexatiocianato-cromaţii(III) de lantanide formează complecşi cu trietil-aminoxid izolaţi ca dihidraţi : $Ln[ON(C_2H_5)_3]_6[Cr(NCS)_6].2H_2O$: Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Y [2279], în care dacă apa se află coordinată la lantanid acesta este octacoordinat.

Un ligand octadentat, triciclic, se cunoaşte ca hexaeter dintre doi moli de trietanol-amină şi 3 moli de etilenglicol (v. p. 746) care formează cu ionii metalici complecşi numiţi „criptaţi" [783, 784, 785, 786, 1747, 1998, 2127, 2789, 3150, 3152].

S-au sintetizat omologi superiori ai acestui ligand în care una, două sau toate trei lanţurile eterice conţin nu cîte una ci cîte două unităţi etilenglicolice : $N-CH_2-CH_2-(-O-CH_2CH_2)_2-O-CH_2-CH_2-N$, avînd deci 9, 10 sau 11 atomi care se pot lega de cationul complexat [784]. S-au preparat de asemenea analogii cu sulf ai hexaeterului de mai sus în care una, două sau toate cele trei lanţuri eterice sînt înlocuite cu cele tioeterice $N-CH_2-CH_2(-S-CH_2CH_2)_2-N$ [786], (v. p. 747).

Selenocianaţii de lantanide reţin urotropina (hexametilentetramina) în reţea alături de ceva metanol respectiv etanol [1147].

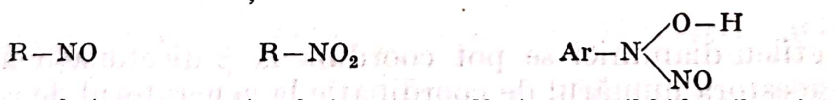
Se cunosc cîţiva tetrameri ai hidroxidicarbonil-molibdenului complexat cu diazoderivaţi :

$[RC_6H_4NNMo(CO)_2(OH)]_4$: R = *o*-, *m*-Cl, *o*-, *m*-Br şi *o*-CH_3O [1704],

în care se realizează probabil structuri de tip cuşcă în formă de *cuban*, respectiv tetraedru tetrapiramidat.

8.5.2 LIGANZI OXIGENAŢI AI AZOTULUI

Liganzii oxigenaţi ai azotului cu radicali organici derivă de la acidul azotos, acidul azotic şi hidroxil-amină :



nitrozoderivat nitroderivat N-nitrozo-aril-hidroxil-amină

În structuri octacoordinate numai azotatul de uranil formează aducţi cu nitrozo-metan şi cu nitrobenzen :

$(NO_3)_2UO_2L_2$-*trans* : L = CH_3NO, $C_6H_5-NO_2$ [1622].

Cei mai importanţi complecşi derivă de la N-nitrozo-fenil-hidroxil-amină (sau cupferon). Complecşi octacoordinaţi sînt :

M(cupferon)$_4$: M = Ti [1530], Zr [1530, 1531] (coordinare dodecaedrică [1910]), Hf [1531], Th [1096], U [139, 2591] şi [ophen]Ln[cupferon]$_3$: Ln = La, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb [2370].

Scanned with OKEN Scanner

Radicalul fenil înlocuit cu α-naftil duce la un alt ligand, neocupferonul, care coordinat la uraniu(IV) formează de asemenea o structură octacoordinată [2591].

Cationul uranil(II) formează tris-cupferaţi cu cationi monodentaţi [673, 1541, 1542] în formă de bipiramidă hexagonală :

$\{[\text{cupferon}]_3UO_2\}M^I : M^I = Na, K, Rb, Cs, NH_4$ [1031, 1033, 1382, 1931].

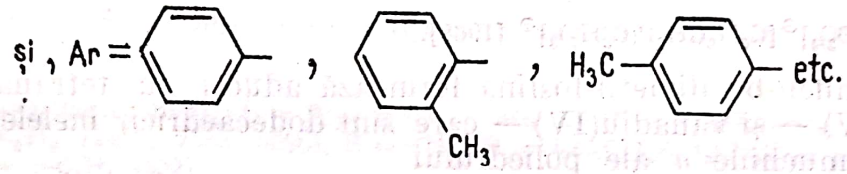
8.6. LIGANZI ORGANICI AI FOSFORULUI

Se cunosc numeroşi complecşi care derivă de la fosfină, fosfinoxid sau acizi ai fosforului. Cei mai importanţi sînt următorii :

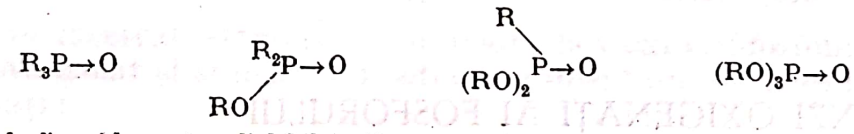
trialchil-fosfină dialchil-aril-fosfină alchil-diaril-fosfină triaril-fosfină

fosfine ar-alchilice

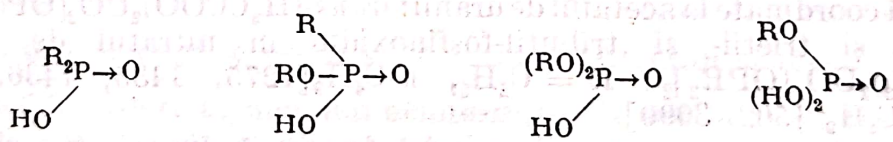
unde Alc = CH_3, CH_3-CH_2, $CH_3-CH_2-CH_2$, $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2$ etc.



În general dacă Alc şi Ar sînt notaţi cu R derivaţii oxigenaţi se pot reda prin următoarele formule generale :



fosfinoxid — ester dialchil (aril) fosfinic — ester alchil (aril) fosfonic — ester trialchil (aril) fosforic



acid dialchil (aril) fosfinic — alchil-(aril)-fosfonat acid de alchil (aril) — fosfat monoacid de dialchil (aril) — fosfat diacid de alchil (aril)

Această mare mulţime de tipuri formează fiecare complecşi cu metalele. Tipurile minerale rezultă — între altele — şi prin hidroliza unor derivaţi halogenaţi [3223].

8.6.1. FOSFINE

Folosind astfel de liganzi s-au putut pune în evidenţă (şi izola) complecşi de Ni(II) în structuri izomere (allogone) plan pătratici şi tetraedrici [2765].

În structuri octacoordinate cunoaștem următoarele fosfine:

– dimetil-fenil-fosfina: $WH_4[P(CH_3)_2(C_6H_5)]_4$ [255] și $OsH_6[P(CH_3)_2(C_6H_5)]_2$ [820]

– metil-difenil-fosfina: $MH_4[P(CH_3)(C_6H_5)_2]_4$: M = Mo [1488, 2303], W[255]

– etil-difenil-fosfina: $MoH_4[P(C_2H_5)(C_6H_5)_2]_4$ [1488, 2303] și $ReH_5[P(C_2H_5)(C_6H_5)_2]_3$ [579, 1864]

– 2-(difenil-fosfinil)etil-difenil-fosfina sau 1,2-bis-[difenil-fosfino]-etanul: $MH_4[P(C_6H_5)_2CH_2CH_2P(C_6H_5)_2]_4$: M=Mo[2303], W[255] și $UCl_4[(H_5C_6)_2PCH_2CH_2P(C_6H_5)_2]_2$[2716]

– bis-(diciclohexil-fosfinil)metanul: $(NO_3)_2UO_2[(H_{11}C_6)_2PCH_2P(C_6H_{11})_2]$ [2256]

– bis-(di-2-etil-butil-fosfinil)metanul:

$(NO_3)_2UO_2\{[(H_5C_2)_2CHCH_2]_2PCH_2P[CH_2CH(C_2H_5)_2]_2\}$ [2256]

– trifenil-fosfina: $ReH_5[P(C_6H_5)_3]_3$ [580, 1864]

$\{(NO_3)_2Fe[P(C_6H_5)_3]_4\}[Fe(NO_3)_4]$ [2143]; $Au_{11}[P(C_6H_5)_3]_7(SCN)_3$ [2259]

$[(H_5C_6)_3P]_3OsCl_2HD_2$ [3054]

– tri-*p*-tolil-fosfina: $[(H_3CC_6H_4)_3P]_8Au_9X_3$: X=$NO_3$, PF_6, picrat [257].

Nitratul de trifenil-fenilmetil-fosfoniu formează tetranitrato-complecși cu nitrații lantanidelor:

$[Ln(NO_3)_4]^{\ominus}[C_6H_5CH_2P(C_6H_5)_3]^{\oplus}$ [1968].

o-Fenilen-bis-dimetil-fosfina formează aducți cu tetrahalogenurile de titan(IV) — și vanadiu(IV) — care sînt dodecaedrici, inelele chelatice închizînd muchiile *a* ale poliedrului

$X_4Ti[(H_3C)_2PC_6H_4P(CH_3)_2]_2$ [625].

Dacă radicalii CH_3 se înlocuiesc cu C_2H_5, coordinarea nu are loc [580, 615].

8.6.2. LIGANZI OXIGENAȚI AI FOSFORULUI

8.6.2.1. Fosfinoxizi. Trimetil-fosfinoxidul poate înlocui cele două molecule de apă coordinate la acetatul de uranil: *trans*-$(H_3CCOO)_2UO_2[OP(CH_3)_3]_2$ [193], ca și trietil- și tributil-fosfinoxidul în nitratul de uranil: *trans*-$(NO_3)_2UO_2[OPR_3]_2$: R = C_2H_5, *n*-C_4H_9[1275, 1435, 1436, 1437, 1438], *n*-C_4H_9 [502, 3090].

Alți fosfinoxizi în soluție benzenică formează dimeri cu carboxilați de uranil:

$(H_3CCOO)_2UO_2[\mu\text{-}OPR_3]_2UO_2(OOCCH_3)_2$: R = *n*-$C_4H_9$ [2772]

$(R_3CCOO)_2UO_2\{\mu\text{-}OPH[CH_2CH(C_2H_5)_2]_2\}_2UO_2(OOCCR_3)_2$: R = H, CH_3 [2772]

Unii β-dicetonați de lantanide coordinează cîte doi moli de trioctil-fosfinoxid:

$[RCOCHCOR']_3Ln[OP(n\text{-}C_8H_{17})_3]_2$: Ln = Y, Eu, R = R' = C_6H_5 [567, 1439, 2191]; Ln = La, R = CH_3, R' = CF_3 și $(H_3C)_3CCH_2$ [428].

Trifenil-fosfinoxidul se coordinează la acetatul și la azotatul de uranil completînd coordinanța la 6, în planul ecuatorial al cationului urani-

lic: $X_2UO_2[OP(C_6H_5)_3]_2$: X = NO_3 [502, 1170, 1275, 1435, 1436, 1437, 1438, 2242], CH_3COO [1170, 2241]. Se cunoaşte şi acetatul de uranil cu un singur mol de trifenil-fosfinoxid, care este dimer, şi astfel realizează coordinanţa opt în jurul uraniului [2240].

S-au pus în evidenţă cationi de lantanide cu 8 moli de trifenil-fosfinoxid, dacă anionul partener este bază slabă: $Ln[OP(C_6H_5)_3]_8^{3\oplus}$: Ln = lantanid [2512].

Cu anioni bazici, trifenil-fosfinoxidul se coordinează numai pentru a completa coordinanţa lantanidului. Astfel de anioni sînt $Cl^{\ominus}$, $NO_3^{\ominus}$ sau β-dicetonaţii:

$Cl_3Eu[OP(C_6H_5)_3]_3$ — polimer [1975]

$\{(NO_3)_2Ln[OP(C_6H_5)_3]_4\}NO_3$: Ln = lantanid şi Y [721]

$[Ttfac]_3Eu[OP(C_6H_5)_3]_2$ [1975]

$[Ttfac]_2Ln(NO_3)[OP(C_6H_5)_3]_2$: Ln = Eu, Tb [1975].

Salicilaţii de lantanide se comportă similar:

$[HOC_6H_4COO]_3Ln[OP(C_6H_5)_3]_2$ [1434].

Esterii dialchil-fosfinici şi alchil-fosfonici au servit la extracţia nitratului de uranil. S-au pus în evidenţă, în aceste condiţii, următoarele specii:

$(NO_3)_2UO_2[OPR_2(OR')]_2$: R = R' = *n*-$C_4H_9$ [502, 2419] şi $(NO_3)_2UO_2[OPR(OR')_2]_2$: R = R' = *n*-$C_4H_9$ [2419, 2768, 3090], R = CH_3, R' = $CH(CH_3)CH_2CH_2CH_3$ [2755] şi R = C_6H_5, R' = *n*-C_4H_9 [502].

Următorii carboxilaţi de uranil s-au găsit a fi dimeri:

$\{[RCOO]_2UO_2 \cdot OPC_6H_5[OCH(CH_3)_2]_2\}_2$: R = CH_3 [2771, 2772], $C(CH_3)_3$ [2772].

S-au încercat extracţii şi cu acidul hexoxi-etil-fosfonic [2310].

S-au izolat şi studiat unii aducţi ai nitratului de uranil cu metilendifosfonaţi:

$(NO_3)_2UO_2[OP(OR)_2]CH_2[OP(OR')_2]$: R = R' = C_2H_5, $CH(CH_3)_2$, *n*-C_4H_9, *sec*-C_4H_9, *n*-C_5H_{11}, *n*-$H_7C_3CHCH_3$, *n*-C_6H_{13}, $CH_3CHCH(CH_3)_2$ şi R=C_2H_5, R' =$CH(CH_3)_2$ şi R = *n*-C_4H_9, R' = *sec*-C_4H_9 [2769].

Aducţi analogi se obţin şi cu nitraţi de lantan şi toriu [2769].

8.6.2.2. Esteri ai acidului ortofosforic. Esterii de acest tip formează aducţi cu sărurile de uranil, neptunil şi plutonil, în proporţie de cîte doi moli ligand pentru realizarea coordinanţei hexagonale în planul ecuatorial al cationului $MO_2^{2\oplus}$. Astfel s-au determinat structurile aducţilor nitratului de uranil cu fosfat de trietil şi de tributil:

trans-$(NO_3)_2UO_2[OP(OR)_3]_2$ R = C_2H_5 [965, 988, 1296, 1841], *n*-C_4H_9 [1297, 1560, 1635, 1841, 1901, 2419, 2768, 3090].

Acetatul de uranil formează un aduct cu aceeaşi structură [1635], ca şi nitratul de neptunil [38] şi de plutonil [38, 299, 545, 2558].

Percloratul de uranil cristalizează cu 2 moli de tributil-fosfat şi 2 moli de apă, întrucît percloratul se coordinează *monodentat* la uranil:

$[(n\text{-}H_9C_4O)_3PO]_2UO_2(OH_2)_2[OClO_3]_2$ [2753, 2756].

Salicilaţii de lantanide coordinează cîte 2 moli de tributil-fosfat: $[HOC_6H_4COO]_3Ln[OP(O\text{-}n\text{-}C_4H_9)_3]_2$ [1434].

Nitraţii de neptuniu(IV) şi de plutoniu(IV) coordinează cîte 2 moli de tributil-fosfat $(NO_3)_4M[OP(OR)_3]_2$: M = Np, Pu, R = n-C_4H_9 [38], iar nitraţii de lantanide cîte 3 moli de acest ligand. Lantanidele uşoare ar realiza coordinanţa 8 pentru compoziţia: $(NO_3)_3Ln[OP(OR)_3]_3$: R = n-C_4H_9 [1534].

În soluţie s-a pus în evidenţă că bis-perfluoro-heptanoatul de stronţiu adiţionează 4 moli de tributil-fosfat: $(F_{15}C_6COO)_2Sr[OP(OR)_3]_4$ R = n-C_4H_9 [868].

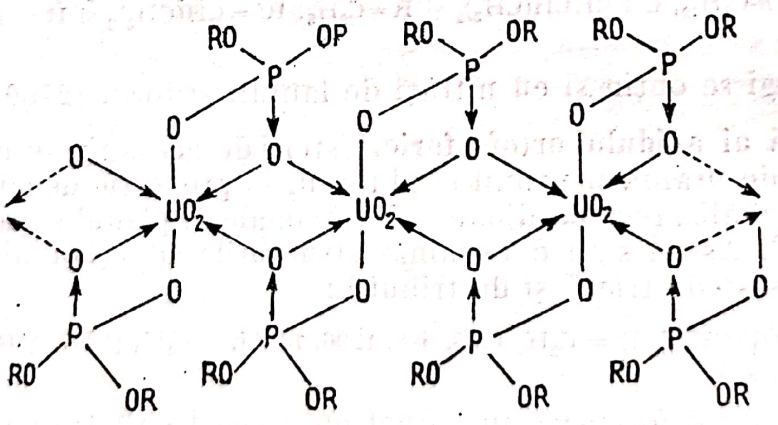
Sărurile esterilor monoacizi ai acidului dialchil-fosforic sînt deosebit de interesante, numite dialchil-fosfaţi. Astfel, s-a pus în evidenţă existenţa în soluţie a tetrakis-dimetil-fosfatului de toriu şi de uraniu(IV): $M[OOP(OCH_3)_2]_4$: M = Th [1854], U [1528].

Lucrări preparative şi determinări de structură s-au făcut asupra compuşilor: tetrakis-(dialcoxi-fosfato)- şi tetrakis-(alcoxi-alchil-fosfonato)-toriului şi uraniului(IV): $[(RO)_2POO]_4M$ şi $[(R_IO)R_{II}POO]_4M$: M = Th, U [1528], în care pentru R = CH_3, CH_2-CH_3 şi $CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ s-a găsit o structură polimeră prin punţi duble şi inele chelatice în *trans* iar pentru R_I = CH_3 şi R_{II} = $CH_3-CH-CH_3$ s-a determinat structură chelatică cu 3 inele tetraatomice şi *o punte*. Complecşii cu radicalul butil conţin ambele specii polimere [1528].

Sarea de bariu a acidului dietil-fosforic s-a studiat în stare cristalină: $Ba[OOP(OC_2H_5)_2]_2$ [1700] în care coordinanţa 8 este posibilă dacă oxigenul anionic este coordinat la cîte 2 Ba în reţea.

Este foarte interesantă modificarea structurii sărurilor acidului dibutil-fosforic cu cationul de uranil în funcţie de proporţia ligandului şi de mediul soluţiei (pH).

Sarea neutră, de compoziţia $UO_2[OOP(OR)_2]_2$: R = n-C_4H_9, este polimeră cu structură filiformă (n-butil = R):



[1563, 2311, 3028]

Cu exces de anioni dibutil-fosforici, deci în mediu bazic, se formează anioni complecşi tris-dibutil-fosfato-uranilici:

$\{UO_2[OOP(OR)_2]_3\}^{\ominus}$ [1562].

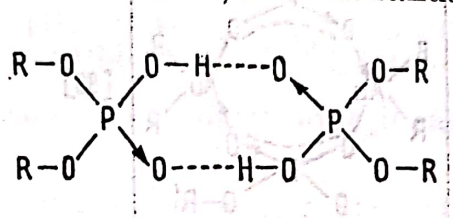
În mediu acid, acidul dibutil-fosforic se coordinează și monodentat, în proporție de doi moli :

$[(RO)_2POO]_2UO_2[OP(OR)_2(OH)]_2$ [468, 870, 1296].

Dacă însă compoziția soluției este de așa natură încît la un mol de dibutil-fosfat de uranil să revină doi moli de tributil-fosfat, atunci triesterul se coordinează monodentat la uranil :

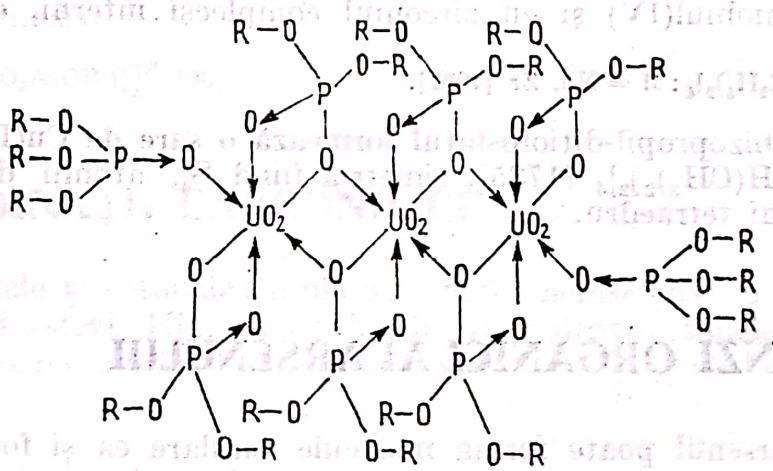
$[(RO)_2POO]_2UO_2[OP(OR)_3]_2$ [1561].

Un astfel de amestec extrage mai bine ionul $UO_2^{2\oplus}$ în solventul organic decît fiecare în parte. Acidul dibutil-fosforic dimerizînd în soluție se sustrage echilibrului de formare a complexului de mai sus, în care trebuie să se coordineze monodentat, scăzînd randamentul de extracție.



[870]

În sfîrșit, dacă proporția de tributil-fosfat prezentă este mai mică decît raportul de 2 : 1 față de sare, atunci se produc oligomerizări sau polimerizări în funcție de cantitatea disponibilă de tributil-fosfat, de pildă dacă tributil-fosfatul este în raport de 2 moli la 3 moli de dibutil-fosfat de uranil, atunci predomină speciile trimere :



Acizi ai fosforului cu alți radicali se comportă similar, de pildă acidul bis-[2-metil-hexil]-fosforic formează o sare cu 2 moli de acid adiționați suplimentar

$UO_2[(C_7H_{15}O)_2PO_2]_2[(C_7H_{15}O)_2POOH]_2$ [158]

Amidele acidului fosforic se coordinează prin oxigenul lor la uranil sau la cationi alcalino-teroși. Astfel, hexametil-fosfatriamida formează complecși ca :

$(NO_3)_2UO_2\{OP[N(CH_3)_2]_3\}_2$ [3313] și $(ClO_4)_2M^{II}\{OP[-N(CH_3)_2]_3\}_4$: M^{II} = Mg, Ca, Ba, Mn [817].

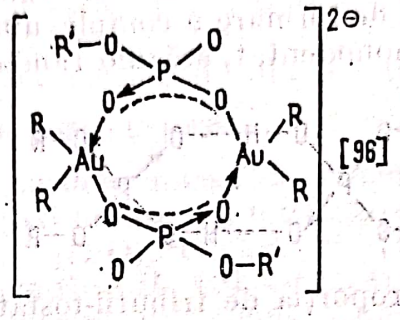
În astfel de complecşi alcalino-teroşi octacoordinanţa este posibilă dacă oxigenul amidic este de punte între 2 cationi.

Nitratul de uranil formează aducţi şi cu cîte un mol de octametil-difosfa-tetramidă :

$UO_2(NO_3)_2[(CH_3)_2N]_4P_2O_3$ şi cu tetrametil-fluorofosfa-diamidă :

$UO_2(NO_3)_2[(CH_3)_2N]_2P(F)O$ [3313].

Se cunosc săruri de dialchil-aur(III) cu acizii aril-fosforici, care formează dimeri cu inele octaatomice ca anioni :



[96]

sau compuşi neutri, ca de pildă pentru cazul cînd R = C_2H_5 şi R′ = C_6H_5 dar ca diester, $[(C_6H_5O)_2PO_2]^{\ominus}$ [1005].

Dietil-ditiofosfinatul $[(CH_3-CH_2)_2PS_2]^{\ominus}$, în sărurile de zinc şi de cadmiu izostructurale formează inele octaatomice [529]. Acest anion formează cu niobiul(IV) şi cu zirconiul complecşi interni, dodecaedrici :

$M[SSP(C_2H_5)_2]_4$: M = Nb, Zr [1962].

O,O′-Diizopropil-ditiofosfatul formează o sare de Cu(I) tetrameră : $\{CuSSP[OCH(CH_3)_2]_2\}_4$ [1735], simetria fiind S_4, atomii de Cu ocupă vîrfurile unui tetraedru.

8.7. LIGANZI ORGANICI AI ARSENULUI

Deşi arsenul poate forma molecule similare ca şi fosforul, totuşi numărul complecşilor de arsen utilizaţi ca liganzi este foarte restrîns.

Dintre *arsine*, *o*-fenilen-bis[dimetil]-arsina şi dintre *arsinoxizi*, trifenil-arsinoxidul au servit pînă în prezent ca liganzi pentru a se obţine complecşi octacoordinaţi.

Tetrahalogenurile unor metale tranziţionale complexează *o*-fenilen-bis-[dimetil]-arsina realizînd o geometrie dodecaedrică în care vîrfurile *A* se ocupă de atomii de As care, cîte doi, închid în inele chelatice muchiile *a*, iar atomii de halogen ocupă vîrfurile *B*. Astfel de aducţi se cunosc următorii :

$[diars]_2MX_4$: M = Ti, X = Cl, Br [616, 620, 622–626]; M = Zr, X = Cl, Br [620, 622, 623, 624, 626] Br [621]; M = Hf, X = Cl, Br [622, 623, 624, 626], Br [621]; M = V,

X = Cl, Br [622, 623, 624, 626]; M = Nb, X = Cl, Br [622, 623, 626, 774], I [622, 623, 774], M = Ta, U, X = Cl [774]; M = Re, X = Cl [946, 947, 2499], Br [945, 946]

$\{[diars]_2TcCl_4\}X$: X = Cl [945], ClO_4 [946]

Metalele din subgrupa VIIIB nu mai formează complecşi octacoordinaţi. De pildă NiI_2 şi $PtCl_2$ adiţionează 2 moli de ligand, realizînd coordinanţa 6 [2883].

Dacă radicalii metil se înlocuiesc cu etil capacitatea de coordinare scade foarte mult [615, 617]. Cu omologul etilic al acestui ligand s-au obţinut aducţi octacoordinaţi de la tetrahalogenurile de Ti, V, Sn [617] şi niobiu [774].

Dintre arsinoxizi, trifenil-arsinoxidul a fost utilizat ca adend pentru obţinere de complecşi cum sînt:

$[(H_5C_6)_3AsO]_4MoCl_4$ [483, 1381]; $[(H_5C_6)_3AsO]_nLn(NO_3)_3$: n = 2, 3 şi 4, Ln = lantanid şi Y [722]; $[(H_5C_6)_3AsO]_2Ln[OOCC_6H_4OH]_3$ [1434].

Numeroase lucrări au ca obiect aducţii sărurilor de uranil cu trifenil-arsinoxid:

$X_2UO_2[OAs(C_6H_5)_3]_2$: X = NO_3 [1170, 1275, 1435–1439, 2242] şi X = CH_3COO [193, 2241].

Acetatul de uranil formează un aduct şi cu un singur mol de trifenil-arsinoxid, dar în acesta există molecule dimere cu uraniul octacoordinat [2241].

Esterii acizi ai acidului arsenic dau cu dialchil-aur anioni dimeri cu nele octaatomice:

$[R_2Au(\mu\text{-}O_3AsOR')]_2^{2\ominus}$ [96].

8.8. COMBINAŢII CARBONILICE

Aldehidele şi cetonele simple au un rol neînsemnat în chimia compuşilor coordinativi. Hidroxi-aldehidele şi hidroxi-cetonele, în special aromatice şi îndeosebi β-*dicetonele* alcătuiesc complecşi de cea mai mare însemnătate.

8.8.1. ALDEHIDE ŞI CETONE

Sulfatul de ceriu(IV) poate adiţiona acetonă [2148] şi realizează o coordinanţă ce depăşeşte cu siguranţă 6. Tetrahalogenurile de toriu adiţionează cîte 4 moli de compus carbonilic aromatic, realizînd probabil octacoordinanţă:

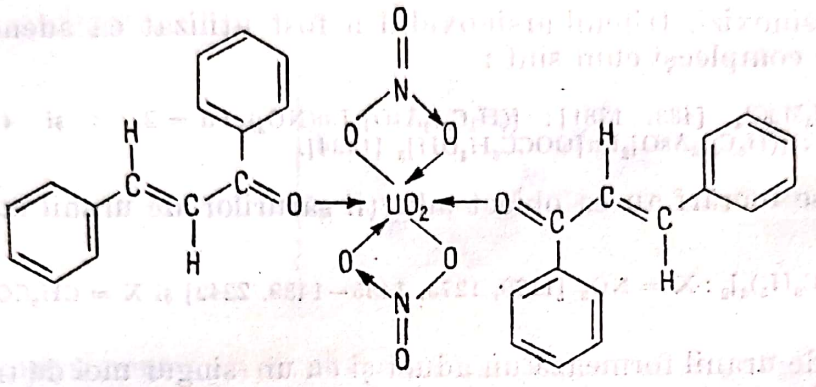
$X_4Th[RCOR']_4$: X = Br, R = C_6H_5, R' = H [3269]; X = Cl, R = C_6H_5CHCH, R' = H [2532]; X = Cl, R = C_6H_5 şi R' = CH_3, C_6H_5 [1476]; X = Cl, R = *o*-HO–C_6H_4, R' = H [1476, 2540]

Dacă structurile sînt polimere, octacoordinanţa este de asemenea probabilă, ca în compuşii cu acetonă $[(CH_3)_2CO]_2ThCl_4$ [1476, 2540] sau

cu anionul salicil-aldehidat $[o\text{-}HOCC_6H_4O]_2ThCl_2$ [1476]. În schimb chelatul cu U(IV): $[o\text{-}HOCC_6H_4O]_4U$ [2716, 2718] este probabil monomer.

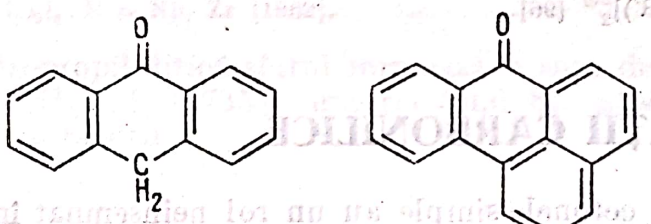
Lantanidele formează de asemenea chelaţi cu salicil-aldehidă [566].

Azotatul de uranil formează aducţi cu cîte 2 moli de cetonă: cu acetofenonă $(NO_3)_2UO_2(CH_3COC_6H_5)_2$-*trans* [2392], cu benzofenonă $(NO_3)_2UO_2[OC(C_6H_5)_2]_2$ [2392] şi de asemenea, cu benziliden-acetofenonă (calconă):



[2392]

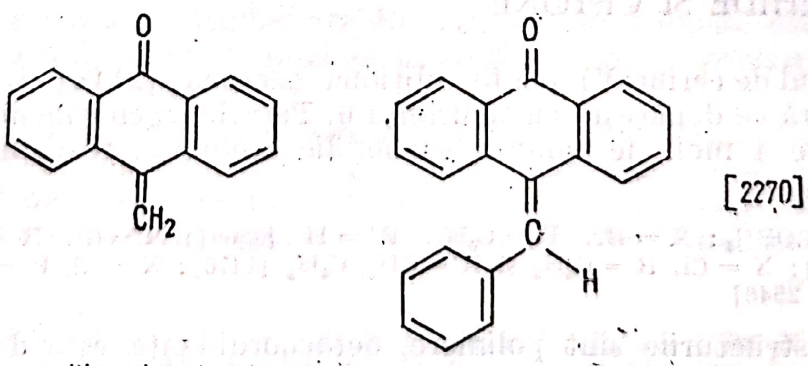
S-au preparat mai mulţi aducţi ai pentaclorurii de uraniu cu unu, doi, sau trei moli de cetone, cum sînt:



antronă benzantronă

[2270]

benzil, şi altele [2270], cum sînt derivaţii antronei:

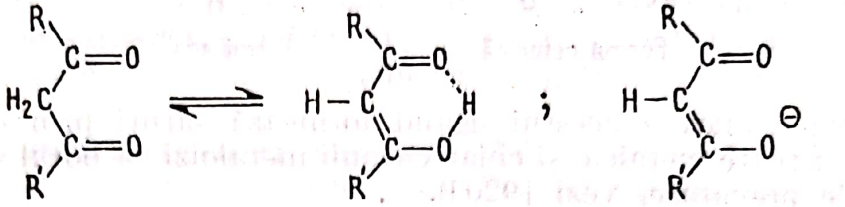


metilenantronă benzilidenantronă

[2270]

8.8.2. COMBINAȚII β-DICARBONILICE

Posibilitatea ca un compus β-dicarbonilic să poată forma chelați cu inele hexaatomice este dată de forma enolică a acestuia care, prin deprotonare, devine agentul chelatic anionic :



β– dicetonă, formă cetonică ; β– dicetonă, formă enolică, β– ceto-enol ; anion β– dicetonat, formă enolică, β–ceto-enolat

Structuri octacoordinate se realizează în tetrakis-chelații anionici ai lantanidelor și în tetrakis-chelații neutri cu unele metale tetravalente : $[(RR'pdn)_4Ln]^{\ominus}$ și $(RR'pdn)_4M^{IV}$.

Tris-chelații neutri ai lantanidelor coordinează obișnuit cîte doi moli de ligand monodentat sau un mol de ligand bidentat pentru a se atinge octacoordinanța [850].

Există cîteva lucrări de ansamblu care tratează aceste combinații coordinative. De pildă cu lantanidele se ocupă lucrările [84] (cu 27 referințe) [731] (cu 106 referințe) și [872] (cu 37 referințe). Complecșii actinidelor sînt trecuți în revistă într-o excelentă lucrare de sinteză [673] (cu 584 referințe). Chelații metalelor din seria 3*d* se tratează în [1162] (cu 117 referințe).

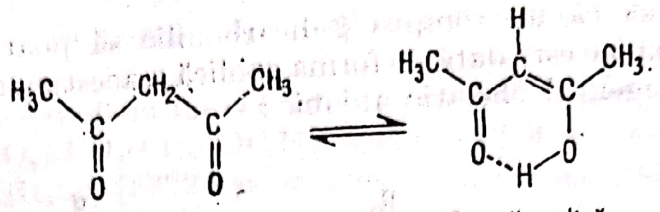
Sinteze ale acestor complecși sînt tratate sistematic în [2126], o cale de sinteză deosebit de comodă este dată în [876]. Cîteva din reacțiile acestor chelați se pot urmări în [550, 2131, 2141, 2142, 2800].

Proprietățile spectrale ale chelaților cu lantanidele au făcut obiectul multor cercetări, avîndu-se în vedere utilizarea acestor complecși ca materiale laser în fază lichidă [310, 328, 416, 570, 571, 732, 963, 1792, 1803, 2182, 2605—2609, 3009]. În special chelații de europiu, neutri și octacoordinați cu adenzi suplimentari, prezintă un interes deosebit [567—569, 1439, 1643, 1840]. Studii speciale au privit Nd(III), Ho(III) și Er(III) [1532] sau Y(III) [567, 1439].

Tetrakis-chelații metalelor tetravalente au fost de asemenea mult studiați de exemplu cei de Zr [9, 1325, 1718], Hf [9, 1325, 1718, 2345], Ce [2345], Th [1410, 1505, 1984, 2345, 3270] sau U [1410]. Asemenea complecși formează și Nb(IV) și Ta(IV) [773].

În cele ce urmează, trecem în revistă cei mai importanți liganzi β-dicetonici.

8.8.2.1. Pentan-diona-2,4 (acetil-acetona). Cea mai simplă β-dicetonă şi ligandul cel mai mult studiat în complecşi este acetil-acetona

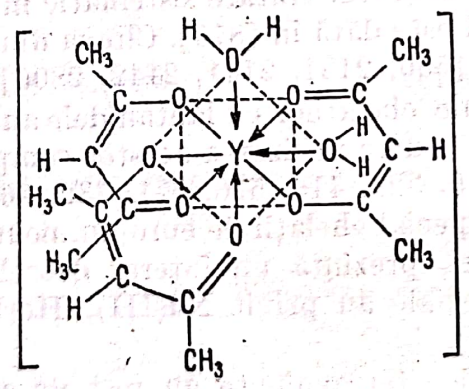


formă cetonică formă enolică

Forma enolică a acestui ligand formează săruri prin complexare chelatică cu toate metalele şi chiar cu unii metaloizi ca borul sau siliciul. (Metode de preparare, vezi [920]).

Sărurile metalelor alcaline, care se obţin chiar la prepararea acetil-acetonei (din ester acetic şi acetonă în prezenţa sodiului sau potasiului metalic) sînt polimere, ca şi cele ale cationilor alcalino-teroşi, exceptînd beriliul. Structura lor mai detaliată nu se cunoaşte. Bis-acetil-acetonatul de beriliu [88] este monomer întrucît coordinanţa tetraedrică care se realizează aduce cu sine saturarea coordinativă pentru generatorul de complex. Magneziul cu N.C. = 6 sau Ca, Sr şi Ba cu coordinanţe mai mari, nu sînt saturaţi coordinativ cu cei 4 atomi de oxigen din cei doi anioni, pentru care fapt se petrece fie polimerizarea, fie reţinere de molecule de solvent sau alt ligand ce asigură saturarea coordinativă. Cationii trivalenţi şi hexacoordinaţi cum sînt cei de Al, Ga, In sau din seria 3*d*, Sc [3080], Ti, V, Cr, Mn, Fe şi Co, formează tris-acetil-acetonaţi octaedrici stabili. Alţi cationi trivalenţi, ca Y şi lantanidele, nu sînt saturaţi coordinativ cu 6 vecini, de aceea se mai află coordinate şi alte molecule neutre care ocupă încă două puncte coordinative realizînd coordinanţa 8.

Determinările de structură au arătat că hidraţii unor tris-acetil-acetonaţi sînt *antiprismatic-pătratici*, moleculele de apă fiind în poziţie vicinală :



H_2O [735, 2612, 2804]

Cea de a treia moleculă de apă leagă aceşti chelaţi prin legături de hidrogen în *dimeri*.

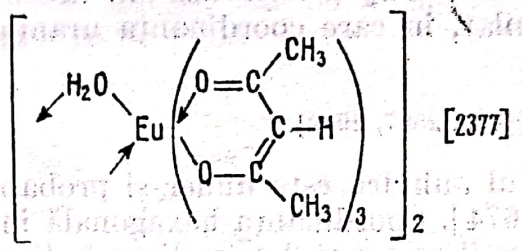
Aceeaşi structură antiprismatică o au şi următorii hidraţi :

$[acac]_3Ln(OH_2)_2 \cdot nH_2O$: n = 0 şi Ln = La [1779, 2338], Eu [413], n = 1 şi Ln = Pr [2662], Nd [113], Ho [117], lantanid [1779].

În ce privește geometria de octacoordinare în acești compuși se remarcă caracterul relativ al raportării poliedrului deformat la cel de referință. De pildă coordinarea antiprismatică din trihidratul acetil-acetonatului de europiu, $[acac]_3Eu(OH_2)_2H_2O$ [1421], se poate considera și ca prismatic-trigonală+2 cum o arată autorii acestei lucrări [1421].

Antiprisma deformată care revine neodimului din tris-acetil-acetonatul dihidratat $[acac]_3Nd(OH_2)_2$ [118] se poate considera și o prismă trigonală+2 sau dodecaedru deformat [118]. Tetrahidratul analog de holmiu, $[acac]_3Ho(OH_2)_2.2H_2O$ [116], conține însă holmiul coordinat dodecaedric cu 3 muchii *m* ale poliedrului incluse în cele 3 inele chelatice [116].

Monohidratul tris-acetil-acetonatului de europiu este polimer, astfel că realizează tot coordinanță 8 în rețea. Formularea polimerului ca dimer este următoarea :


[2377]

Tris-acetil-acetonat hidratat formează și scandiul [1219, 1220] dar coordinanța nu este determinată, fiind posibil să existe coordinanța 6 la acest generator de complex.

Pe lîngă apa coordinată la ionul lantanidic — care-i completează coordinanța la 8 — la cristalizare se pot reține în rețea prin legături de hidrogen și molecule de solvent organic (alcooli, eteri, compuși heterociclici etc.) [264, 2479].

Tris-acetil-acetonații de lantanide anhidri sînt foarte probabil polimeri și astfel, octacoordinanța să fie posibilă la generatorul de complex [2412]. O lucrare de disertație se ocupă de proprietățile și spectre IR ale hidraților și aducților unor asemenea compuși [2478].

În locul a două molecule de apă se pot coordina liganzi neutri bidentați care închid un al patrulea inel chelatic [941], ca de pildă :

$[L-L]Ln[acac]_3$: [L—L] = dipy, Ln = Sm, Eu, Tb [1641] și [L—L] = ophen, Ln = = Eu [1641, 1975, 2652, 3126], Tb [1641, 1975], La, Pr, Nd, Sm, Gd, Er și Y [1641].

S-a caracterizat și un aduct al tris-acetil-acetonatului de europiu cu un mol de 4,7-distiril-fenantrolină [84, 1975].

Cel de-al patrulea inel chelatic se poate închide cu un anion acetil-acetonat, rezultînd tetrakis-acetil-acetonato-lantanidați $[Ln(acac)_4]^{\ominus}$:

Ln = lantanid [227, 308, 309, 413, 415, 428, 781, 1975, 2484] ; $[Sc(acac)_4]$ M : M = K, Rb, Cs [1219, 1220].

Tetrakis-acetil-acetonați neutri formează unele lantanide și actinide tetravalente ca și zirconiul și hafniul. Determinările de structură arată că

toţi se află coordinaţi antiprismatic pătratic şi nu cubic cum a fost prezis [2089]:

$M(acac)_4$

M = Ce(IV) [949, 1174, 1495, 1944, 2346, 3002]

M = Th [672, 757, 949, 1173, 1174, 1451, 1495, 1944, 2346, 2584—2588, 2788]

M = U(IV) [35, 314, 949, 1089, 1495, 1944, 2584—2587, 2648, 3003]

M = Np(IV) [3004]

M = Pu(IV) [672, 734, 796, 797, 2584—2586, 2888]

M = Zr [7, 8, 314, 672, 757, 949, 1173, 1174, 2346, 2788]

M = Hf [7, 8, 672, 949, 2346, 2788]

Cationul de uranil, $UO_2^{2\oplus}$, formează un acetil-acetonat şi un tris-acetil-acetonato-uranilat, în care coordinanţa uraniului este cea de bipiramidă hexagonală:

$UO_2(acac)_2 \cdot nH_2O$ [1493, 2587, 2949].

Acetil-acetonatul anhidru este dimer şi probabil că are uraniul tot octacoordinat [673, 674]. Coordinanţa hexagonală în planul ecuatorial se poate atinge dacă acetil-acetonatul cristalizează dintr-un exces de acetil-acetonă, obţinîndu-se aductul cu un mol de acetil-acetonă legată de uranil: $[acac]_2UO_2[CH_3COCH_2COCH_3]$ [586, 2949].

Anionul tris-acetil-acetonato-uranilic cunoaşte următoarele săruri:

$RUO_2(acac)_3$: R = K, NH_4, CH_3-NH_3, $C_6H_5-NH_3$, H [1233]

Niobiul (IV) formează un tetrakis-acetil-acetonat similar, antiprismatic, $Nb(acac)_4$ [772].

Niobiul (V) şi tantalul(V) nu pot forma pentakis-acetil-acetonat întrucît ar ajunge la N.C. = 10. De aceea se formează numai complecşi micşti cu alcooli:

$(RO)_2M[acac]_3$: R = *n*-C_4H_9, M = Nb şi R = C_2H_5, M = Ta [1526].

Titanul(IV) nu poate forma tetrakis-acetil-acetonat întrucît coordinanţa lui cu acest anion nu poate ajunge la 8. De aceea complecşii octaedrici ai Ti(IV) se formează cu liganzi micşti:

$(H_3CCH_2O)_2Ti(acac)_2$, $[OCH_2CH_2O]Ti[acac]_2$ [2416] şi $Cl_2Ti[acac]_2$ [724, 2604].

Clorul poate fi înlocuit cu F sau Br, iar titanul cu germaniu [724].

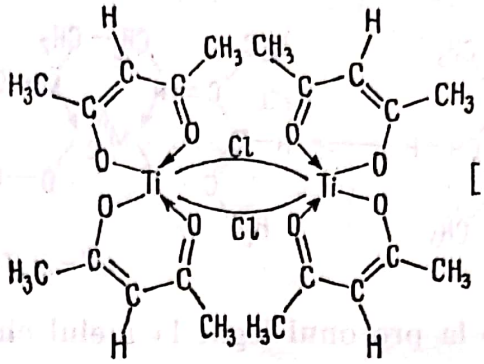
Se pot forma însă tris-chelaţi cationici ai titanului(IV) ca în sărurile:

$Ti[acac]_3X$: X = $[FeCl_4]^{\ominus}$, $[FeBr_4]^{\ominus}$ [724], $ClO_4^{\ominus}$, $I_3^{\ominus}$, $SbCl_6^{\ominus}$ [935].

Asemenea tris-chelaţi *cationici* formează şi siliciul, germaniul(IV) şi staniul(IV) [724, 935], iar borul realizează coordinanţa 4, tetraedrică în *bis-chelatul* cationic respectiv [935].

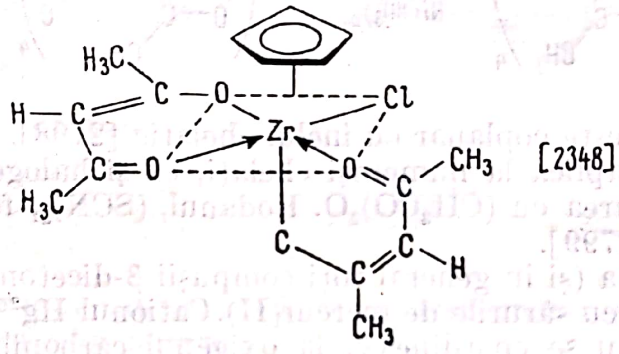
Scanned with OKEN Scanner

Titanul(III) în loc să formeze cu uşurinţă tris-chelatul neutru formează de preferinţă complecşi octaedrici cu punţi de clor :



[2604]

Asemenea complecşi micşti, dar octacoordinaţi, formează cu uşurinţă zirconiul şi hafniul ca de pildă :



[2348]

$(acac)_nM(tfacac)_{4-n}$: M = Zr, Hf [7, 8, 2346]
n = 1–4
M = Ce [2346]

Complecşi micşti în soluţie se mai formează cu anionii acetil-acetonat şi EDTA, formîndu-se chelaţi de zirconiu [1429]. S-a dovedit că stabilitatea complecşilor micşti este mai mare ca aceea a complecşilor cu un singur fel de ligand. Asemenea complecşi micşti se formează din acetil-acetonaţi de lantanide şi N,N′-etilen-bis-(saliciliden-imină) [854].

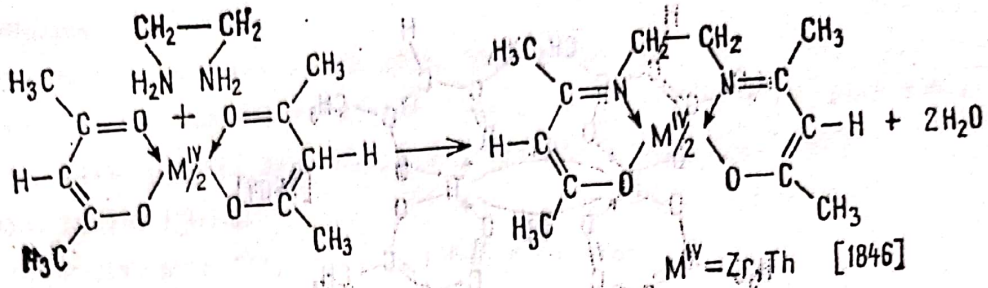
Acetil-acetonaţii metalelor bivalente din seria 3*d* formează de asemenea complecşi micşti pentru a se atinge coordinanţa octaedrică [1712, 1993, 2141, 2142, 2890, 2946, 2950]. Tetracoordinanţa la aceste elemente cu acetil-acetonatul ca ligand este instabilă şi în lipsă de liganzi parteneri se produce polimerizare : cobaltul formează un tetramer, nichelul un trimer ca şi zincul [269].

Multe artificii interesante se aplică la prepararea acetil-acetonaţilor metalici [699, 876, 1951, 2126, 2347, 2599, 2890].

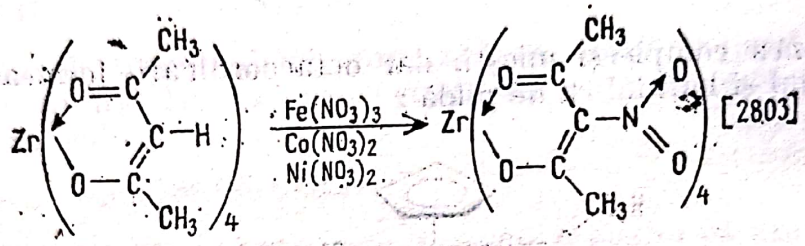
Acetil-acetona a servit la extracţia unor actinide grele [2662].

La rîndul lor acetil-acetonaţii pot servi ca reactanţi pentru obţinerea altor chelaţi β-dicetonici, sau chiar a altor compuşi, ca de pildă „sărurile" zirconiului cu acizii graşi [401] sau cu alcooli superiori [400].

Dintre reacţiile acetil-acetonaţilor menţionăm reacţiile de condensare cu amine care duc la complecşi cu baze Schiff:

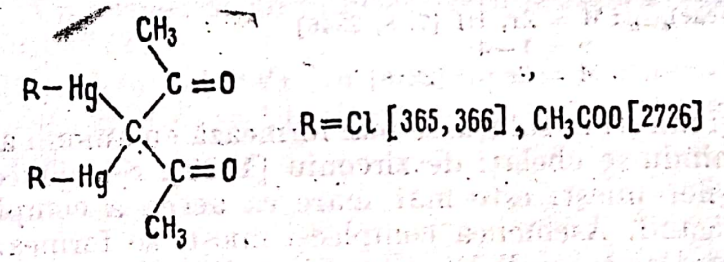


şi reacţiile de substituţie la protonul legat la inelul chelatic:



Grupul NO_2 este coplanar cu inelul chelatic [2798]. Astfel de reacţii de nitrare se pot aplica la numeroşi chelaţi, ca şi halogenarea, de pildă cu Br_2, sau acetilarea cu $(CH_3CO)_2O$. Rodanul, $(SCN)_2$, formează rodano-acetil-acetonaţi [2799].

Acetil-acetona (şi în general toţi compuşii β-dicetonici) reacţionează cu totul particular cu sărurile de mercur(II). Cationul $Hg^{2\oplus}$ stabileşte legături σ-*Hg—C* şi nu se coordinează la oxigenul carbonilic:

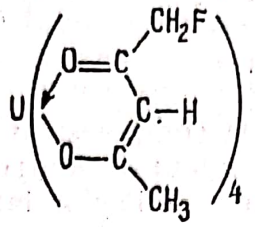


Este de asemenea remarcabilă capacitatea acetil-acetonei de a se coordina la ioni metalici *fără a se deprotona*, generînd *solvaţi* acetil-acetonici. S-a spus că acetil-acetonatul de uranil coordinează un mol de acetil-acetonă [1233, 2586, 2949]. Percloratul de nichel poate coordina la cation trei moli de acetil-acetonă formînd cationul tris[-acetil-aceton]-nichel(II): $[Ni(CH_3COCH_2COCH_3)_3]^{2\oplus}$ [1743].

Cationii mai acizi, cu grade de oxidare mai ridicate, +3 sau +4, produc însă deprotonare la carbonul mijlociu. Dacă însă unul sau ambii atomi de hidrogen sînt înlocuiţi cu grupe metil de pildă, atunci se pot obţine *aducţi*, cu tetrahalogenurile elementelor grupei IV. 3-Metil- şi 3,3-dimetil-acetil-acetona solvatează cationii cu grad mare de oxidare dar nu se deprotonează (în principiu numai 3-metil-derivatul ar putea pierde un proton) [57].

8.8.2.2. Fluoro-acetil-acetone. Cei mai importanţi fluoro-derivaţi ai acetil-acetonei folosiţi ca liganzi sînt 1,1,1-trifluoro-acetil-acetona şi 1,1,1,5,5,5-hexafluoro-acetil-acetona.

S-a preparat însă un chelat al uraniului(IV) cu monofluoro-acetil-acetonă :



[1282]

Trifluoro-acetil-acetona formează numeroşi chelaţi metalici [1951]. Tetrakis-anioni ai unor elemente rare sînt :

$Y(tfacac)_4^{\ominus}$ [700, 935] şi $Ln(tfacac)_4^{\ominus}$: Ln = Eu [227, 413], Tb [413].

Tetrakis-anionul, în sarea de amoniu, este coordinat antiprismatic pătratic şi se includ muchiile *s* ale poliedrului în inelele chelatice

$NH_4[Eu(tfacac)_4]$ [2767, 2778].

Alte săruri similare, preparate sînt

$M^I[M(tfacac)_4]$: M^I = K, Rb, Cs, M = Sc [1219, 1220], Ln [1219] ai căror tris-chelaţi cristalizează cu apă [1219, 1220], precum şi : $Er(tfacac)_4M$: M = Na, K [254] şi $[(CH_2)_5NH_2]Ln(tfacac)_4$: Ln = Y, La [935].

Europiul complexat astfel dă săruri şi cu alţi cationi [227]. Se cunosc aducţi ai tris-chelaţilor neutri :

$[(n\text{-}C_8H_{17}O)_3PO]_2La[tfacac]_3$ [428] şi [*o*-phen]Tb[tfacac]$_3$ [227].

Unele metale formează dihidraţi ai chelaţilor acestui ligand în care cele două molecule de apă se pot înlocui cu cîte un mol de ligand organic bidentat [941].

Tetrakis-chelaţi neutri ai unor metale tetravalente sînt :

$M[tfacac]_4$ M = Zr, Hf [7, 8, 2346], Ce [2346, 2347], Th [2346], U [1282, 2644, 2648].

Bis-chelatul uranilului $UO_2(tfacac)_2$ [2644] este polimer, deci posibil să fie cu N.C. = 8.

S-au făcut studii de extracţie cu trifluoro-acetil-acetonă asupra unor actinide ca Ac, Am, Cm, Cf [2662] şi s-au studiat unele echilibre ale chelaţilor cu acetil-acetonă şi trifluoro-acetil-acetonă : $(acac)_nM(tfacac)_{4-n}$ n = 1—4, M = Zr, Hf [7, 8, 2346], Ce [2346], constatîndu-se că se face un schimb rapid de liganzi.

Mercurul se leagă de trifluoro-acetil-acetonă la atomul de carbon în loc să închidă inele chelatice : $(CH_3COOHg)_2C(COCF_3)_2$ [2726].

Hexafluoro-acetil-acetona a servit pentru obţinerea de numeroase combinaţii complexe în special ale lantanidelor. Obţinerea acestor complecşi [2126] este uşoară. Tris-chelaţii lantanidelor reţin molecule de solvent pentru completarea coordinanţei [2876].

Scanned with OKEN Scanner

Cu apa formează următorii aducți :

$Ln(hfacac)_3nH_2O$; n = 3 pentru Ln = La—Nd, n = 2 pentru Ln = La—Lu [2480] și n = 2 pentru Eu [1255].

Săruri hidratate analoage formează de asemenea scandiul [1219, 1220] și itriul [1219] întocmai ca și lantanul [1219].

Se formează și chelați micști cu anionul trifluoro-acetat :

$(F_3CCOO)(H_2O)_2Ln(hfacac)_2$ [2480]

Apa coordinată în asemenea complecși se înlocuiește cu ușurință cu cîte un mol de ligand organic bidentat pentru fiecare mol de complex intern [941]. (Alte proprietăți ale chelaților lantanidici și spectre IR se tratează în [2478]).

Tetrakis-chelații anionici se cunosc în următoarele săruri :

$R[Ln(hfacac)_4] \cdot nH_2O$: R = NH_4, Ln = La—Nd, n = 0 și 1 ; R = NH_4, Ln = Sm—Lu, n = 0 [2480] ; R = $NH(C_2H_5)_3$, Ln = La, Pr, Nd, Sm—Yb, n = 0 [1975], R = piperaziniu, Ln = Eu, n = 0 [1975] ; R = pyH, Ln = La—Nd, n = 0 și 1, R = pyH, Ln = Sm—Lu, n = 0 [2480] ; R = pyH, Ln = La, Nd, Eu, Tb, n = 0 [1975] ; R = 2,6-lutidiniu, Ln = La, Nd, Eu, Tb, n = 0 [1975] ; R = 2,4,6-collidiniu, Ln = Eu, Tb, n = 0 [1975].

Lantanidele ușoare pot coordina pînă la 5 anioni de hexafluoroacetil-acetonat, realizînd coordinanța 10 ca în sărurile : $(pyH)_2[Ln(hfacac)_5]$ [2480].

Itriul formează și el un tetrakis-anion [700] de la care s-au făcut încercări de izolare a unor izomeri geometrici sau optici, fără succes, deoarece racemizarea se petrece rapid. În sarea de cesiu a acestui anion dodecaedric $Cs[Y(hfacac)_4]$ [270, 1221, 1793, 1796] s-a găsit că inelele chelatice nu închid muchiile *m* ale dodecaedrului ci 4 din cele 8 muchii *g* ale acestuia [270]. În felul acesta există posibilitatea apariției, în principiu, a izomerilor optici întrucît coordinarea după muchiile *g* aduce cu sine enantiomorfism.

În rețea cesiul este de asemenea octacoordinat. Această sare sublimează deoarece este relativ ușor volatilă întrucît se formează ușor „perechi de ioni" [270].

Săruri izomorfe cu acesta sînt : $Cs[Ln(hfacac)_4]$: Ln = Eu [505, 747], Nd, Sm, Tb, Tm [747] și $Cs[Am(hfacac)_4]$ [505, 747].

Alte săruri a căror structură nu e precizată sînt :

$M^I[M(hfacac)_4]$: M^I = K, Rb, Cs, M = Sc [1219, 1220], M^I = K, Rb, M = Y [1219, 1221], M^I = metal alcalin, M = La [1219] și $Cs[Ln(hfacac)_4]H_2O$: Ln = La, Ce, Pr, Nd [747].

Obținerea hexafluoro-acetil-acetonaților [1588, 2126] poate duce și la tetrakis-chelați neutri ai unor metale tetravalente : $M(hfacac)_4$: M = = Zr, Hf [581], U [1089, 1282, 2126].

Elementele actinidice ca Am, Cm sau Cf se pot extrage cu hexafluoro-acetil-acetonă [2662].

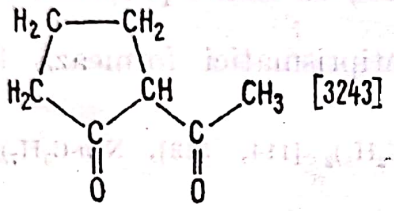
Astfel de chelați pot servi ca materii prime pentru obținerea de oxizi refractari cu proprietăți superioare, ca acelea de Zr sau Hf [581].

8.8.2.3. Alte β-dicetone alchilice. Omologi ai acetil-acetonei ca 3-metil-acetil-acetona și 3,3-dimetil-acetil-acetona și comportarea lor la complexare s-au arătat la p. 766. Alți omologi care reacționează similar cu acetil-acetona au fost studiați în complecși de toriu [3243] și uraniu(IV)

[673, 1089, 2126, 2648]. Tetrakis-chelaţi ai uraniului(IV) au fost obţinuţi cu următoarele combinaţii β-dicetonice alifatice :

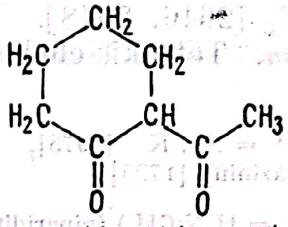
butanal-onă-3 : CH_3COCH_2COH [2648], hexandionă-2,4 : $H_5C_2COCH_2COCH_3$ [1089, 2648], heptandionă-3,5 : $H_5C_2COCH_2COC_2H_5$ [1089, 2648], heptandionă-2,4 : *n*-$H_7C_3COCH_2COCH_3$ [1089] (cu lantanide [854]), octandionă-2,4 : *n*-$H_9C_4COCH_2COCH_3$ [1089], nonandionă-2,4 : *n*-$H_{11}C_5COCH_2COCH_3$ [1089], nonandionă-4,6 : *n*-$H_7C_3COCH_2COC_3H_7$ [1089], decandionă-2,4 : *n*-$H_{13}C_6COCH_2COCH_3$ [1089] (chelaţi cu 8 lantanide [1160]), 5-metil-hexandionă-2,4 : $(H_3C)_2CHCOCH_2COCH_3$ [1089, 2648], 5,5-dimetil-hexandionă-2,4 : $(H_3C)_3CCOCH_2COCH_3$ [1089, 2648] (cu lantan [428], cu ceriu(III) şi (IV) [3044]), 1-etoxipentadionă-2,4 : $H_5C_2OCH_2COCH_2COCH_3$ [1089], 1,1,1-trifluor-hexandionă-2,4 : $F_3CCOCH_2COC_2H_5$ [1089], 1,1,1-trifluor-heptandionă-2,4 : $F_3CCOCH_2COC_3H_7$ [1089], 1,1,1-trifluor-octandionă-2,4 : $F_3CCOCH_2COC_4H_9$ [1089] 1,1,1-trifluornonandionă-2,4 : $F_3CCOCH_2COC_5H_{11}$ [1089], 1,1,1-trifluor-5-metil-hexandionă-2,4 : $F_3CCOCH_2COCH(CH_3)_2$ [1089], 1,1,1-trifluor-6-metil-heptandionă-2,4 : $F_3CCOCH_2COCH_2CH(CH_3)_2$ [1083], 1,1,1-trifluor-5,5-dimetil-hexandionă-2,4 : $F_3CCOCH_2COC(CH_3)_3$ [1089, 2644, 2648] (chelaţi cu Be, Al, Cu, Co şi lantanide în [1951], iar cu Ce(III) şi Ce(IV) în [3044]).

Tetrakis-chelaţi ai toriului au fost obţinuţi cu următoarele β-dicetone ciclo-alifatice :



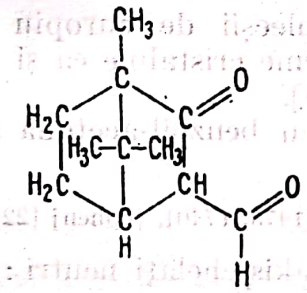
[3243]

2-acetil-ciclopentanonă

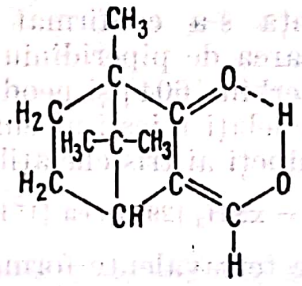


[3242, 3243]

2-acetil-ciclohexanonă



3-formil-camfor



[3242, 3243]

3-hidroxi-metilen-camfor

În ultimul timp s-au sintetizat numeroşi liganzi şi chelaţi cu aceştia care au ca radical constituent *pivaloilul* radicalul acidului pivalic (dimetil-propanoic, acid *terţ*-butil-carboxilic) : $(H_3C)_3CCOOH$. Se cunosc doi liganzi capi de serie cu radicalul acestui acid şi anume : acetil-pivaloil-metanul : $(H_3C)_3CCOCH_2COCH_3$ şi trifluor-acetil-pivaloil-metanul : $(H_3C)_3CCOCH_2COCF_3$.

Chelaţi sintetizaţi cu aceşti liganzi, cu generatorul de complex octacoordinat sînt : $Ce[RR'pdn]_4$ şi $[dipy]Ce[RR'pdn]_3$: R = $C(CH_3)_3$ şi R′ = CH_3, CF_3 [3044] (tris-chelatul de Ce(III) formează şi hidraţi [3044]), precum şi Ho $[RR'pdn]_4M$: R = $C(CH_3)_3$, R′ = CF_3, M = Li, Na, K, Rb, Cs [254] şi Ln $[RR'pdn]_4Na$: Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Yb [254].

Chelaţi cu omologi superiori ai acestui ligand sînt următorii :

— cu 1,1,1,2,2,3,3-heptafluoro-7,7-dimetil-octandiona-4,6 (perfluoro-*n*-butiril-pivaloil-metan) :

$\{(\mu\text{-}H_2O)Pr[F_7C_3COCHCOC(CH_3)_3]_2$ (în acest dimer Pr_I este coordinat dodecaedric iar Pr_{II} prismatic trigonal+2) [775].

$An[F_7C_3COCHCOC(CH_3)_3]_4$: An = Th, U, Np, Pu [2943]

— cu 2,2,6,6-tetrametil-heptandiona-3,5(dipivaloil-metan) :

$[hmacac]_3Ce \cdot nH_2O$ [3044]

$[hmacac]_3M \cdot nOCHN(CH_3)_2$: n = 0, M = Nd, Am şi n = 2, M = Nd, Eu [745]

$[hmacac]_3Ln[L]$: L = [dipy], [ophen], Ln = Pr, Nd, Sm-Yb [2715]

$[hmacac]_4M$: M = Ce [2715], Th, U [2943].

Este interesantă comportarea la coordinare a acestui ligand în tris-chelatul de erbiu : $Er(hmacac)_3$ [776] în care cei şase atomi de oxigen se află în vîrfurile unei prisme trigonale aproape perfecte [776].

8.8.2.4. β-Dicetone aralchilice. Numeroşi complecşi s-au preparat cu liganzi ce conţin inele aromatice, benzenice sau mai complicate, heterociclice sau chiar ferocenilice. Cei mai însemnaţi liganzi sînt benzoil-acetona şi dibenzoil-metanul.

Se cunoaşte un complex de uraniu(IV) cu 3-fenil-propanal-1-onă-3 : $U[HCOCHCOC_6H_5]_4$ [2646, 2648].

Benzoil-acetona. Tetrakis-chelaţi antiprismatici formează lantanidele în săruri ca :

$M^I[Eu(bac)_4]$: M^I = Na, K [1975], $H_2N(C_2H_5)_2$ [114, 513], $N(n\text{-}C_3H_7)_4$ [227], $H_2N(CH_2CH_2)_2NH$(piperaziniu) [1725]

$M^I[Ln(bac)_4]$: $M^I = H_2N(CH_2)_5$(piperidiniu), Ln = Y, La [935], Nd [3250], Eu [114, 115, 227, 513, 514, 1740, 1975, 3250], Gd [513, 514, 515], Tb [604].

Octacoordinanţa s-a confirmat în complecşii de europiu [413], găsindu-se pentru sarea de piperidiniu două forme cristaline ca şi pentru sarea analoagă de terbiu [604] şi neodim [3250].

Se cunosc şi chelaţi micşti ai europiului cu benzoil-acetonă şi baze Schiff [854] ca şi aducţi ai tris-chelaţilor :

$[L]Eu[bac]_3$: [L] = xNH_3 [2973], en [1740], [dipy] [1473, 1740], [ophen] [227, 1740].

Unele actinide tetravalente formează tetrakis-chelaţi neutri :

$An[bac]_4$: An = Th [1003, 1194, 2417, 2591, 3242, 3243], U [35, 1003, 1089, 1194, 2591, 2648].

Cationul de uranil cunoaşte o sare hidratată cu anionul benzoil-acetonat :

$[bac]_2UO_2 \cdot xH_2O$ [1943].

Acest ligand a fost folosit şi pentru extracţia unor actinide ca Ac, Am, Cm sau Cf [2662].

Chelaţii cu benzoil-acetonă pot substitui atomul de hidrogen al inelului chelatic cu grupa nitro [2801] sau tiocianat [2799].

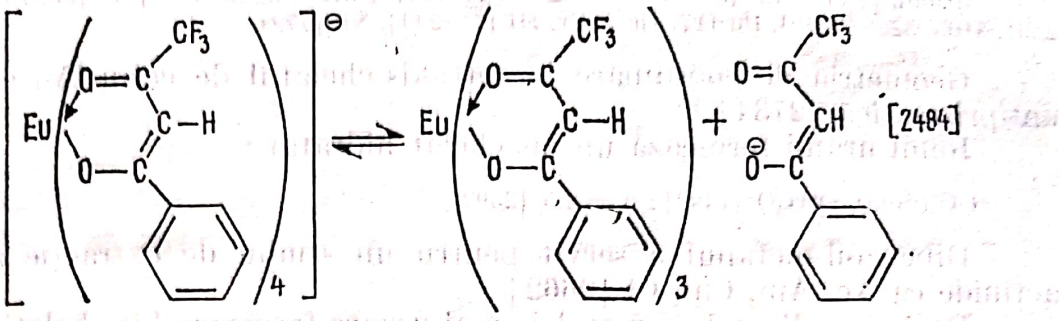
Benzoil-trifluor-acetona formează şi ea chelaţi octacoordinaţi. Tetrakis-anioni ai lantanidelor sînt cunoscuţi în cîteva săruri, ca de pildă :

$M^I[Ln(F_3CCOCHCOC_6H_5)_4]$: $M^I = NH(C_2H_5)_3$, Ln = La, Nd, Eu, Tb [1975]; $M^I = N(C_2H_5)_4$, Ln = Eu [1975] şi $M^I = H_2N(CH_2)_5$(piperidiniu), Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Y [3271].

Chelaţii de europiu s-au bucurat de o mai mare atenţie a cercetătorilor, întrucît acest element prezintă interesante proprietăţi spectrale.

Scanned with OKEN Scanner

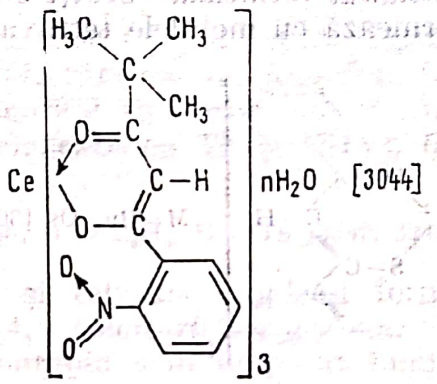
S-au caracterizat sarea de izochinoliniu şi aductul cu 1,10-fenantrolină [227] şi s-a urmărit efectul cationului asupra disocierii tetrakis-chelatului anionic, în tris-chelatul neutru şi un ligand anionic :



Unele metale tetravalente au fost chelatizate cu 4 moli de trifluorbenzoil-acetonat, cum sînt niobiul [772] şi uraniul [1089].

Acest ligand a fost utilizat ca agent de extracţie al unor actinide, cum sînt Ac, Am, Cm, Cf [2662].

S-a sintetizat tris-chelatul de ceriu(III) hidratat cu *o*-nitrobenzoil-pivaloil-metan



Dibenzoil-metanul este un ligand frecvent utilizat pentru obţinerea de compuşi chelatici. Complecşi octacoordinaţi formează metalele tri- şi tetravalente. Astfel se cunosc aducţi ai unor lantanide uşoare ca :

$Ce(dbm)_3nH_2O$ [3044] şi [ophen]Ln[dbm]$_3$: Ln = Y, Nd, Tb [1976].

Elementele La, Pr, Nd sau Sm pot forma chelaţi micşti cu dibenzoil-metan şi baze Schiff [854]. Mult studiaţi au fost aducţii tris-chelatici de europiu, ca şi tetrakis-anionii acestuia în săruri diferite.

Aducţii cei mai importanţi sînt :

$L_2Eu[dbm]_3$: L = H_2O, $O(CH_2CH_2)_2O$, $(n\text{-}H_7C_3O)_3PO$, $(n\text{-}H_{17}C_8O)_3PO$, $(n\text{-}H_{13}C_6)_2SO$, NH_3, $(n\text{-}H_9C_4)_3N$, $(H_2C)_5NH$(piperidină), py, qu [567, 568, 2191] şi L_2 = en [1740, 2652], [dipy] [1473, 1740, 1975, 2652], [ophen] [84, 227, 1473, 1740, 1975, 1976], [tripy] [1975].

Săruri ce conţin anionul $Eu(dbm)_4^{\ominus}$ [413] s-au preparat de asemenea în mare număr :

$R[Eu(dbm)_4]$: R = NH_4 [1473], Na, K, Rb, Cs, $[(CH_3)_4N]$, $[(C_2H_5)_3NH]$, $[(C_2H_5)_4N]$ [1975], R = piperidiniu [1473, 1740, 1975, 3250], 2 forme (α şi β) [227], 3 forme (α, β şi γ) [604], R = piperaziniu [1975], R = $[H_3C(CH_2)_3]_2NH_2$, $[H_3C(CH_2)_2]_4N$ [227], R = $H_3C(CH_2)_{15} - NC_5H_5$ [227], R = azabiciclononanoniu [227].

Tetrakis-chelatul de gadoliniu formează o sare de piperidiniu în două modificaţii, α şi β, ca şi cel de europiu [227].

Cationii tetravalenţi formează tetrakis-chelaţi neutri :

$M(dmb)_4$: M = Ce [2734, 3103, 3240], Th [2417, 3103, 3239, 3240], U [35, 1003, 1159, 2591, 3103, 3239, 3240], Pu [1794](?), Zr, Hf [7, 3244], Nb [772].

Geometria de coordinare în tetrakis-chelatul de ceriu(IV) este cea antiprismatică [2734].

Ionul uranil formează un bis-chelat hidratat :

$UO_2(dbm)_2 \cdot nH_2O$ [1493]; n = 2,5 [2592].

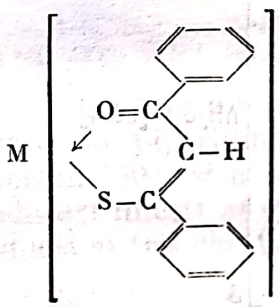
Dibenzoil-metanul a servit pentru un studiu de extracţie a unor actinide ca Ac, Am, Cm, Cf [2662].

Deşi acest ligand cu metalele mai uşoare formează bis-chelaţi [2764] sau tris-chelaţi [2799, 2801], totuşi s-a putut izola un aduct cu γ-picolină a bis-chelatului de zinc şi nichel :

$[\gamma\text{-}H_3C-py]_4M[dbm]_2$: M = Zn, Ni [1162].

Chelaţii cu dibenzoil-metan se pot supune reacţiilor de substituţie la hidrogenul heterociclic, prin nitrare [2801] sau rodanare [2799].

Monotiodibenzoil-metanul formează chelaţi cu multe metale [3045]. Chelaţi cu 4 inele se formează cu metalele tetravalente ale grupei VIII :



M = Ru, Os [3046]

Încercări de sinteză cu Pt(IV) nu au reuşit [3046]. O lucrare monografică (cu 99 referinţe) [725] se ocupă de prepararea, stereochimia, studii spectrale şi de utilizările complecşilor cu β-tiodicetone.

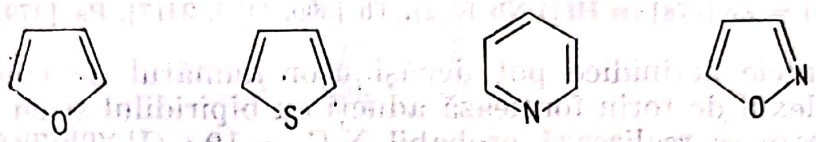
8.8.2.5. Alte β-dicetone aromatice. Hidroxi- şi metoxi-derivaţii unor β-dicetone aromatice au servit la complexare. Cu $UO_2^{2\oplus}$ în soluţie s-au folosit următorii liganzi în proporţie de 2 moli la 1 mol $UO_2^{2\oplus}$: *o*-hidroxibenzoil-acetona, *o*-hidroxi-dibenzoil-metanul, *o*-metoxi-dibenzoil-metanul şi di-*o*-anisoil-metanul [1370].

Tetrakis-chelaţi ai toriului s-au izolat cu următorii liganzi : *p*-metoxi-benzoil-acetonă, *p*-metoxi-dibenzoil-metan, *m*-nitrodibenzoil-metan, *p*-nitrodibenzoil-metan, 3-brom-4-metoxi-dibenzoil-metan, 3-nitro-4-metoxi-dibenzoilmetan, 1-benzoil-3-fenil-acetonă, 2-benzoil-indanonă, 2-acetil-3, 4-dihidro-1(2H)-naftalenonă [3242, 3243] şi 3-benzoil-camfor [1820, 3242, 3243].

Cu zirconiu şi hafniu s-au putut prepara tetrakis-chelaţi cu următorii liganzi : 1,3-bis[*p*-bifenilil]-1,3-propandionă, 1,2,3-trifenil-propandionă-1,3 ; 1-*p*-bifenilil-1,3-butandionă-1,3 ; 1-fenil-3-*p*-bifenilil-propandionă-1,3 ; 1,3-bis-[1-naftil]-propandionă-1,3 şi 1,3-bis-[2-naftil]-propandionă-1,3 [3244].

Tetrakis-chelaţi anionici ai europiului, ca săruri de piperidiniu, s-au preparat cu liganzii : 3-[4-fluorbenzoil]-1,1,1-trifluor-acetona, 3-[2-metoxibenzoil]-1,1,1-trifluor-acetona, 3-[4-metoxibenzoil-1,1,1-trifluor-acetona, 3-[2,5-dimetoxibenzoil]-1,1,1-trifluor-acetona, 4-[4-bifenilil]-1,1,1-trifluor-butandiona-2,4, 4-[1-naftil-1,1,1-trifluor-butandiona-2,4 şi 4-[2-naftil]-1,1,1-trifluor-butandiona-2,4 [572]. Sarea de izochinoliniu este amintită în [227] iar extracţia unor actinide în [2662]. Alţi liganzi folosiţi mai sînt : 4-[2-fluorenil]-1,1,1-trifluor-butandiona-2,4 şi 4-[3-fenantril]-1,1,1-trifluor-butandiona-2,4 [572].

8.8.2.6. β-Dicetone heterociclice. Se cunosc complecşi chelatici octacoordinaţi cu liganzi ce conţin inele heterociclice cum este cel furanic, piridinic şi în special cel tiofenic



furan tiofen piridină imidazol

1-[2-furil]-butandiona-1,3 formează un tetrakis-chelat octacoordinat cu uraniul(IV) [1089, 2647, 2648].

Derivatul trifluorurat la CH_3 al acestui ligand a servit la extracţia unor elemente radioactive rare ca Ac, Am, Cm, Cf [2662].

Ligandul avînd metilul substituit cu un fenil, 1-[2-furil]-3-fenil-propandiona-1,3, complexează cu Th şi U(IV), formînd tetrakis-chelaţi neutri :

M[RR′-pdn] : R = furil-, R′ = C_6H_5, M = Th [3242, 3243], U(IV) [2591].

Numeroşi aducţi şi tetrakis-complecşi formează 1,1,1-trifluoro-4-[2-tienil]-butandiona-2,4, *tenoil-trifluor-acetona.* Dintre aducţii lantanidelor în special cu europiu s-au preparat numeroşi compuşi [1643] :

$Ln(Ttfac)_3nH_2O$: Ln = Ce [3044], Ln = Eu, n = 2 [2804], Ln = La, Tm—Lu, n = 1 [1799], Ln = Ce—Dy, n = 2 [1799], Ln = Ho, Er, n = 2,5 [1799].

În tris-chelatul de europiu cele două molecule de apă se află dispuse în poziţii diagonale pe o faţă pătratică a antiprismei de coordinare [2804] :

$L_2Eu[Ttfac]_3$: L = NH_3, $NH(CH_2)_5$ (piperidină) [2973], γ-picolin-N-oxid, $(C_6H_5)_5PO$ [1975]; L_2 = [dipy] [227, 1975], [ophen] [84, 227, 1975, 2973], [tripy] [1975]

[dipy]Tb[Ttfac]$_3$ [227]

$L_2[NO_3]M[Ttfac]_2$: M = Eu, Tb, L = $(C_6H_5)_3PO$ [1975]

[LL]Eu[Ttfac]$_3$: [LL] = [dipy] [227, 1975], [ophen] [227, 1975, 2973], [tripy] [1975].

Este probabil că aductul cu tripiridil este un chelat nonacoordinat.

Deosebit de interesant este faptul că s-au izolat aducţi cu fenantrolină şi dipiridil ai tris-chelatului de scandiu $(L_2)Sc(Ttfac)_3$: L_2 = [dipy], [ophen] [1642] în care scandiul pare să fie octacoordinat, neobişnuit pentru acest element.

Tetrakis-chelaţi anionici s-au preparat în sărurile :

$[HN(C_6H_5)_3]\{Ln[Ttfac]_3\}$: Ln = La, Nd, Eu [1975]

$R\{Eu[Ttfac]_4\}$: R = $N(n\text{-}C_3H_7)_4$, $N(n\text{-}C_6H_{13})_4$ [227], $H_2N(CH_2)_5$ (piperidiniu) [572]

$R\{Ln[Ttfac]_4\}$: R = collidiniu, Ln = Eu [1975], Tb [227]

$[pyH]\{Tb[Ttfac]_4\}$ [1975]

Determinări de structură arată că aductul cu 2 moli de apă al tris-chelatului de europiu este antiprismatic (v. p. 372), $(H_2O)_2Eu(Ttfac)_3$ [2804, 3220], iar monohidratul sării de amoniu a tetrakis-chelatului de praseodim conține Pr coordinat dodecaedric, *prin muchiile g*, neobișnuit, $NH_4[Pr(Ttfac)_4] \cdot H_2O$ [556, 1703] geometrie de coordinare întîlnită numai în tetrakis-[hexafluoro-acetil-acetonato]-itratului de cesiu [270].

Cationii tetravalenți formează tetrakis-chelați neutri :

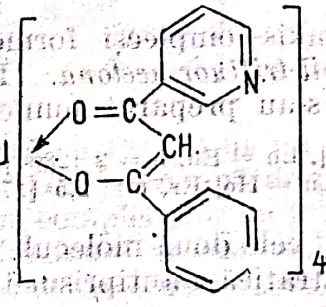
$M(Ttfac)_4$: M = Zr [678] (și Hf?) Nb [772], Th [360, 1135, 2417], Pa [379], U [302]

Elementele actinidice pot depăși ușor numărul de coordinație 8. Astfel complexul de toriu formează aducți cu bipiridilul și cu 1,10-fenantrolina, în care se realizează probabil N.C. = 10 : $(L_2)Th(Ttfac)_4$; L_2 = [dipy], [ophen] [516].

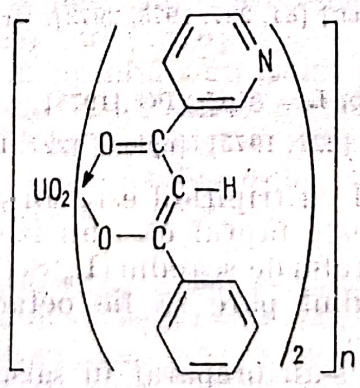
Bis-chelatul cationului de uranil adiționează fie 2 moli de apă $[Ttfac]_2UO_2(H_2O)_2$ [218, 673, 1591], fie un mol de ligand suplimentar $UO_2[Ttfac]_2[Ttfac\,H]$: [1591, 2208, 3108].

Tenoil-trifluoro-acetona este foarte bun agent de extracție, a fost folosit și la extracția unor actinide rare : Ac, Am, Cm, Cf [2662].

Un alt compus β-dicetonic heterociclic este *benzoil-nicotinoil-metanul* care a fost complexat cu U(IV) și cu UO_2(II) :



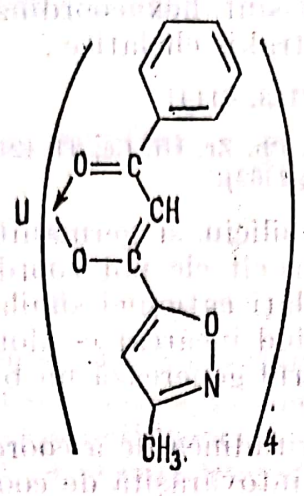
[2591]



[2593]

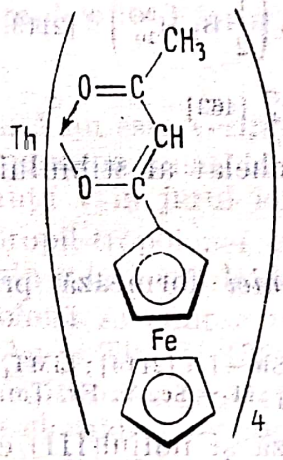
Acest polimer prin adiție de alți liganzi devine monomer [2593].

Un alt ligand similar cu doi heteroatomi în ciclu este *benzoil-[3-metil-izoxazolil-5]-metanul* care formează un tetrakis-chelat cu U(IV) :



[2591]

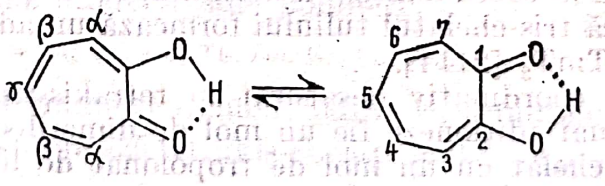
Este interesant de remarcat că şi ferocenilul poate fi legat de un schelet β-dicetonic formînd un complex cu Th :



[3241]

8.8.3. TROPOLONELE CA LIGANZI

Cicloheptatrienol-2-ona-1 sau *tropolona* este sistemul analog formei enolice a β-dicetonelor întrucît funcţionează la complexare bidentat închizînd însă un inel pentaatomic. Formele tautomere ale sistemului tropolonic sînt :



Înlocuirea protonului cu cationi metalici duce la chelaţi similari cu β-dicetonaţii. Se cunosc complecşi cu derivaţii tropolonei cum sînt izopropril-tropolonele, în poziţiile α, β sau γ.

Elementele tetravalente formează tetrakis-tropolonaţii în care ne aşteptăm la coordinanţa 8. Exceptînd carbonul, toate elementele grupei

IV A formează complecși cu 4 moli de tropolonă [2112, 2114]. Structura lor însă diferă în funcție de capacitatea de coordinare a generatorului de complex : siliciul și germaniul sînt hexacoordinați și numai staniul și plumbul generează structuri tetrakis-chelatice :

$(ET_3)^{\oplus}T^{\ominus}$: E = Si, Ge [2112, 2113, 2114]

ET_4 : E = Sn [2111, 2112, 2114], Pb, Zr, Hf, Ce, Th [2112, 2114], Nb, Ta [773], Pa, Np [463], Th, U [2362], Pu [463, 2362]

Prin urmare, elementele siliciu și germaniu formează săruri care conțin tris-chelați cationici întrucît ele pot coordina maximum 6 atomi de oxigen de la 3 liganzi. Chelați cationici similari formează și fosforul [2112], tris-chelatul acestuia fiind încărcat cu două sarcini formale pozitive formează o diiodură iar borul generează un bis-chelat pozitiv, tetraedric [2112].

Niobiul și tantalul au aptitudinea de a coordina patru liganzi și de aceea sarcina formală +1 este întovărășită de coordinanța 8 :

$NbT_4^{\oplus}X^{\ominus}$: $X^{\ominus} = Cl^{\ominus}, PF_6^{\ominus}$ [772, 2107, 2112, 2113, 2114]

$TaT_4^{\oplus}X^{\ominus}$: $X^{\ominus} = Cl^{\ominus}, I^{\ominus}, PF_6^{\ominus}, \left(\frac{1}{2}B_{10}H_{10}^{2\ominus}\right)^{\ominus}$ [2113, 2114]

$PaT_4^{\oplus}X^{\ominus}$: $X^{\ominus} = Cl^{\ominus}, Br^{\ominus}, ClO_4^{\ominus}$ [463]

S-a izolat și un tetrakis-chelat al stibiului :

$(SbT_4)_2^{\oplus}[B_{12}Cl_{12}]^{2\ominus}$ [2114]

Tetrakis-tropolonați *anionici* formează practic toate lantanidele. S-au izolat compușii :

$NaMT_4$: M = Sc, Y, Ce, Pr, Nd, Sm–Lu [2114] ; $LiMT_4$: M = La, Ce [2114] ; NH_4MT_4 : M = Eu, Tm, Lu [2114] ; HMT_4 : M = Sc, Y, Er, Tm, Yb, Lu [2114].

Asemenea anioni formează și indiul(III) ca și bismutul(III) în sărurile de sodiu :

$NaMT_4$: M = In [2112], Bi [2111].

În tris-chelații lantanidelor și de itriu există evidența pentru oxigen tricoordinat ceea ce denotă că sînt structuri polimere cu coordinanța 7 sau 8. Astfel de evidență lipsește în cazul complecșilor de Sc, Ti, Fe și Rh, aceștia fiind monomeri, cu coordinanță octaedrică normală.

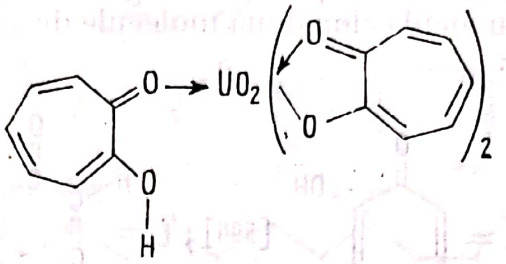
Nesaturarea la coordinanța 6 a lantanidelor se trădează în faptul că s-a putut arăta că tris-chelatul tuliului formează un aduct cu 1,10-fenantrolină : [ophen]TmT_3 [2114].

Toriul este coordinativ nesaturat în tetrakis-tropolonat, deoarece este capabil să mai adiționeze fie un mol de dimetil-sulfoxid [2109], fie să dea pentakis-chelat cu un mol de tropolonat de litiu sau de sodiu : $M^{I}ThT_5$: M^{I} = Li, Na [2109].

Studii de extracție arată că toriul poate coordina tropolonă pînă la 6 moli [866, 2587].

Uraniul(IV) formează de asemenea un tetrakis-tropolonat [2109], care cu un mol de tropolonat de litiu trece în pentakis-chelatul anionic decacoordinat $Li[UT_5]$ [2109].

Cationul de uranil, în schimb, care în bis-tropolonatul său reţine încă un mol de ligand, în loc să fie octacoordinat este numai cu coordinanţa 7, întrucît ligandul suplimentar funcţionează monodentat



[2361]

Asemănător se comportă şi 8-hidroxichinolina (v. p. 463).

Printre derivaţii tropolonei s-au folosit β-metiltropolona, β-izopropil-tropolona şi α-carboxi-β-metiltropolona pentru extracţia titanului(IV), formîndu-se complecşi 1 : 4 în care titanul este foarte probabil hexacoordinat cationic cu 3 liganzi iar cel de al patrulea ligand fiind anionul speciei extrase. β-Izopropil-tropolona a servit şi la extracţia unor elemente radioactive rare ca Ac, Am, Cm, Cf [2662]. α-Izopropil-tropolona formează cu ionul uranil(II) un complex 1 : 3 formulat astfel :

$[\alpha\text{-iTH}]UO_2[\alpha\text{-iT}]_2$ [867].

Această structură însă nu este verificată aşa că s-ar putea ca ligandul suplimentar să fie monocoordinat la uranil ca şi tropolona însăşi, realizînd numai coordinanţa 7 în jurul ionului central.

Tris-chelatul α-izopropil-tropolonei cu luteţiul este polimer astfel că se depăşeşte coordinanţa 6 la 7 sau la 8 [2111].

Cu β-izopropil-tropolonă se cunosc tetrakis-chelaţii cu toriu şi cu uraniu(IV) : $An[\beta\text{-iT}]_4$: An = Th, U [3222].

Este interesantă modificarea geometriei de coordinare în funcţie de solvent : în soluţie de cloroform tetrakis-tropolonatul de uraniu este *dodecaedric*, iar în soluţie de dimetil-sulfoxid, *antiprismatic* [3222]. Caracterul mult mai bazic al acestui solvent din urmă permite — foarte probabil — trecerea la coordinanţa 10, antiprismatică +2 (v. comportarea analoagă a ciano-complecşilor de molibden, (p. 512).

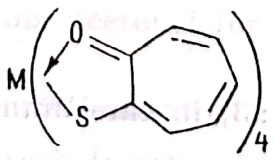
Izomerul γ al izopropil-tropolonei formează un complex neutru cu toriul $Th[\gamma\text{-iT}]_4$ [1420, 2109] şi un complex cationic cu tantalul(V) $\{Ta[\gamma\text{-iT}]_4\}^{\oplus}X^{\ominus}$: $X^{\ominus} = Cl^{\ominus}$, $PF_6^{\ominus}$, $1/2[B_{12}Cl_{12}]^{2\ominus}$ [2114].

Tris-chelaţii lantanidelor sînt polimeri :

$\{Ln[\gamma\text{-iT}]_3\}_n$: Ln = La, Eu, Gd, Tb, Ho, Er, Lu [2111]

holmiul complexat formînd şi un monohidrat iar erbiul un dihidrat [2111].

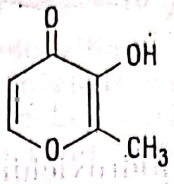
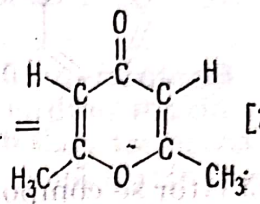
Tio-tropolona formează tetrakis-chelaţi neutri cu plumbul(IV) şi cu toriul(IV) :



; M = Pb, Th [2111]

8.8.4. ALTE COMBINAȚII CARBONILICE

Compuși uranilici au fost preparați cu liganzi cetonici ca adenzi. Astfel azotatul de uranil în locul celor două molecule de apă poate coordina cîte doi moli din liganzii :

$(NO_3)_2\,UO_2L_2$ *trans* ; L =  [594] ; L =  [2392]

2-metil-3-hidroxi-pironă-4 (maltol) — 2,6-dimetil-pironă-4

În soluții apoase maltolul (L) poate forma speciile:

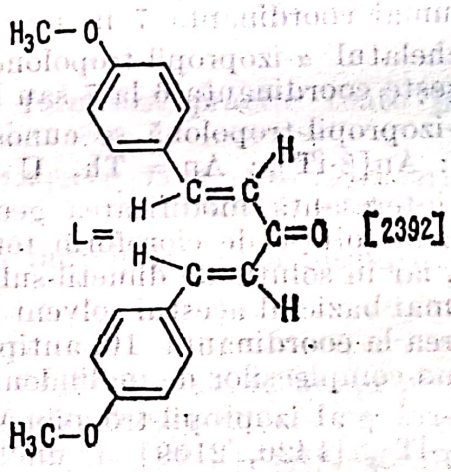
$[UO_2L]^{\oplus}$, $[UO_2L_2]$, $[UO_2L_3]^{\ominus}$ [594]

iar în prezența ionilor $HCO_3^{\ominus}$ și $C_2O_4^{2\ominus}$ se formează complecși micști.

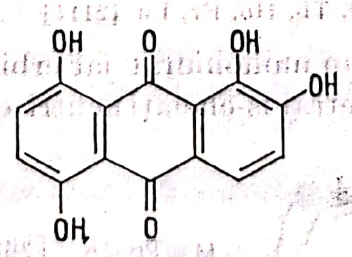
Diclorura de uranil și tetraclorura de uraniu(IV) formează cîte un aduct cu 2 moli de 1,5-bis-(*p*-metoxifenil)-pentandienonă-3, și un altul cu un mol din acest ligand și 2 moli HCl:

$Cl_2UO_2L_2$ și $Cl_2UO_2L\cdot 2HCl$

UCl_4L_2 și $UCl_4L\cdot 2HCl$

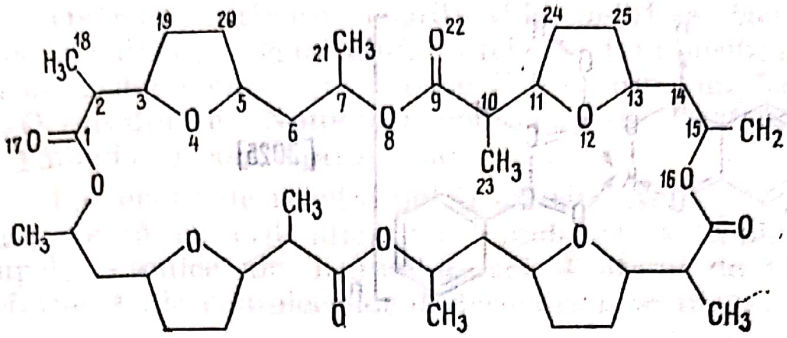
L=  [2392]

În soluție ionul de uranil(II) a fost studiat la comportarea față de 1,2,5,8-tetrahidroxi-antrachinonă, chinalizarină

 [2281]

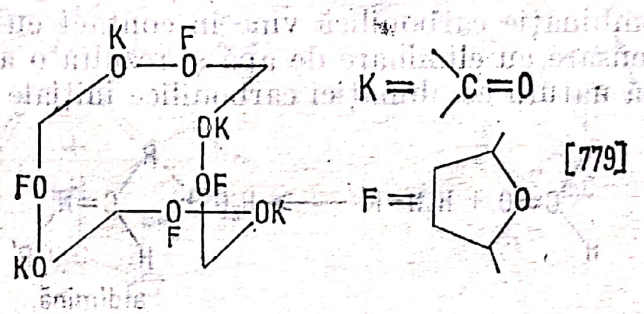
găsindu-se rapoarte molare pînă la 1 : 3, în care uraniul este probabil octacoordinat.

Un alt grup de liganzi îl reprezintă cel al macrotetrolidelor (unele microorganisme ca actinomicetele le produc în cantități considerabile) :



[779]

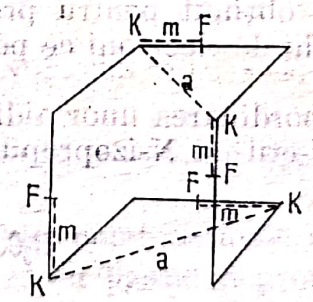
Astfel de liganzi pot coordina ionii de sodiu și de potasiu astfel încît 4 grupe cetonice (*K*) și 4 atomi de oxigen furanici (*F*) prind cationul prin încovoierea macrociclului. O reprezentare schematică a modului în care ligandul cuprinde cationul a fost dată într-o geometrie cubică cu aproximație astfel :



[779]

Cum însă în această imagine coordinarea este aproximativ cubică, o reprezentare *dodecaedrică* este probabil mai potrivită.

Punctele de coordinare *K* ar ocupa vîrfurile *A* ale dodecaedrului iar punctele *F* pe cele *B* care sînt mai apropiate de ionul central. Se știe că metalul alcalin coordinează mai ușor oxigenul eteric decît pe cel cetonic și de aceea e normal ca distanțele $M-O_{et}$ să fie mai mici decît $M-O_{cet}$:

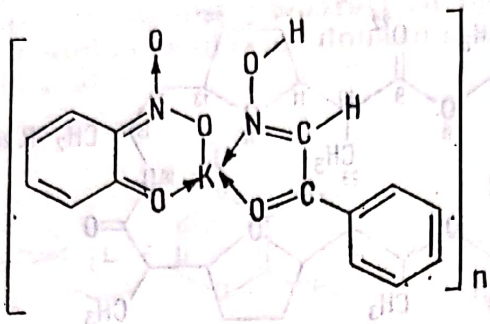


Oxime. Oxima acetonei formează o sare de metil-beriliu, în stare etramеră

$$[CH_3BeO-N=C(CH_3)_2]_4 \quad [645]$$

probabil cu structură de cuban (sau mai exact, tetraedru tetrapiramidat).

Monooxima fenil-glioxalului, izonitrozo-acetofenona, formează un complex chelatic polimer cu *o*-nitrofenolatul de potasiu :

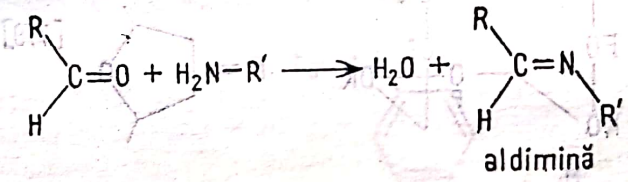


[3025]

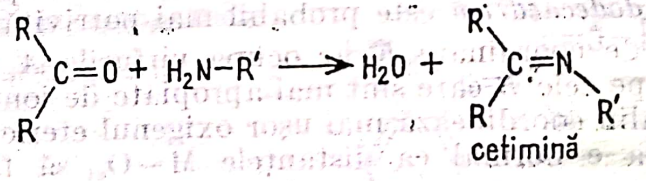
în care potasiul este octacoordinat prin faptul că atomii de oxigen din nitrofenol sînt coordinați la cîte 2 ioni generatori de complex.

8.9. BAZELE SCHIFF

Dacă o combinație carbonilică vine în contact cu o amină primară produce o condensare cu eliminare de apă și rezultă o aldimină respectiv o cetimină, după natura combinației carbonilice inițiale :



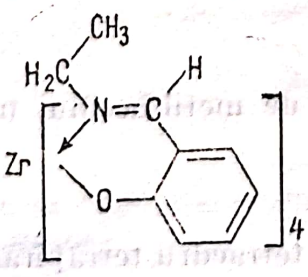
aldimină



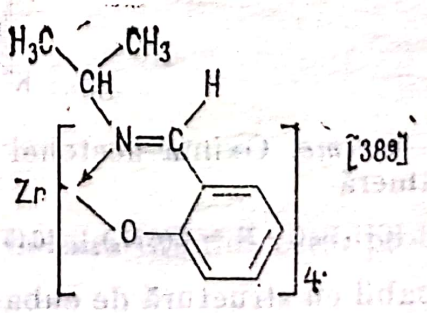
cetimină

Astfel de substanțe se cunosc sub numele de baze Schiff, după numele chimistului care le-a obținut pentru prima dată. Acești compuși au la atomul de azot perechi de electroni ce pot să funcționeze ca donori în legături coordinative.

Ca exemple pentru coordinarea unor aldimine aromatice cu coordinanța 8 la zirconiu sînt N-etil- și N-izopropil-salicilaldiminații care formează tetrakis-chelați :



[389]

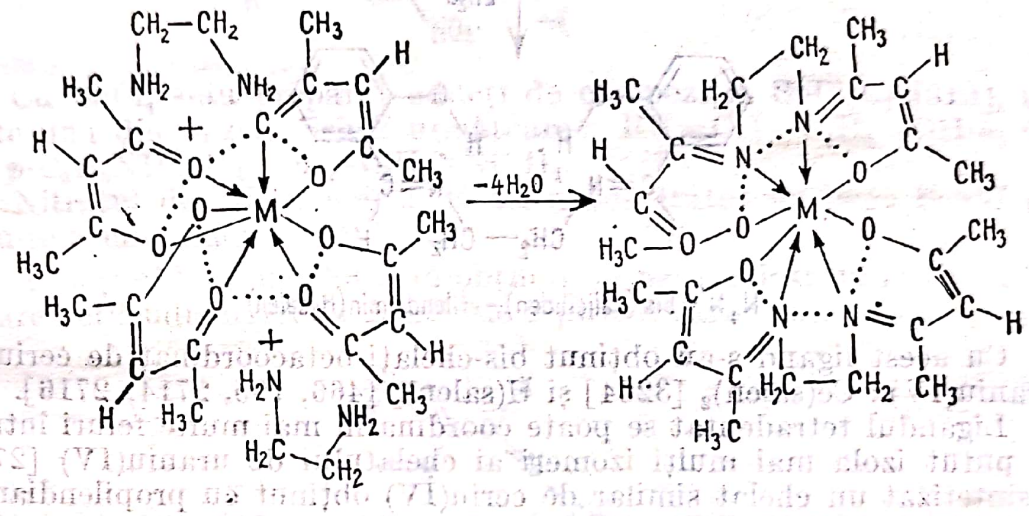


[389]

Dacă la azot se află un radical *terț*-butil, $-C(CH_3)_3$, coordinanța scade sub 8 din cauza împiedicării sterice.

Oxigenul carbonilic coordinat la metal se condensează cu amine ca și molecula liberă a ligandului. Astfel este dată posibilitatea formării directe a compușilor complecși cu baze Schiff, din complecși care conțin grupe C=O coordinate. Numeroși complecși de acest fel au fost obținuți de S. Yamada și colaboratorii săi [3265].

Partenerii de reacție pot fi diferiți. Astfel, tetrakis-acetil-acetonații reacționează cu etilendiamina. Condensarea implică numai una dintre grupele cetonice ale liganzilor, cei 4 atomi de azot ocupînd probabil vîrfurile *A* ale complecșilor dodecaedrici rezultați:



Astfel de complecși s-au obținut pentru M = Zr, Th [1846], prin reacție directă în topitură între parteneri. În soluții metanolice s-au obținut complecși micști care conțin anioni ca $Cl^{\ominus}$ sau $NO_3^{\ominus}$ [1846].

Acest ligand, N,N′-etilen(bis-acetil-acetonimină) numit și bis-(acetilacetoniliden)-etilendiamină (enac) formează mulți complecși cu lantanidele, complecși în care ligandul nu se deprotonează:

$[Ln(enac)_2X_3]$: X = $Cl^{\ominus}$, $NO_3^{\ominus}$, $SCN^{\ominus}$; Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm [855]

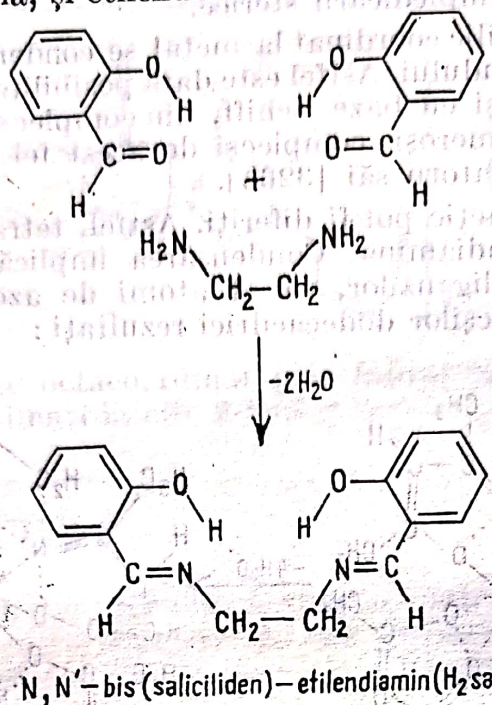
$[Ln_2(enac)_3X_6]$: X=$Cl^{\ominus}$, $NO_3^{\ominus}$; Ln = Y, Gd, Dy, Er [855]

S-a putut izola un bis-chelat cationic al praseodimului cu coordinanță probabil dodecaedrică cu ligand deprotonat (enac—H):

$[Pr(enac-H)_2][Cr(NH_3)_2(SCN)_4]$ [855]

$NdCl_3$ formează un chelat cu acest ligand în proporție de 1 : 1, dar complexul reține și apă întrucît coordinanța mare a Nd o impune [130].

O altă clasă de baze Schiff rezultă din 2 moli de salicil-aldehidă, sau derivaţii acesteia, şi etilendiamină :

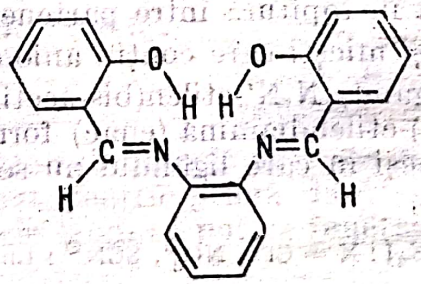


N,N'–bis(saliciliden)–etilendiamin(H_2salen)

Cu acest ligand s-au obţinut bis-chelaţi octacoordinaţi de ceriu(IV) şi uraniu(IV) : Ce(salen)$_2$ [3264] şi U(salen)$_2$ [466, 795, 2714, 2716].

Ligandul tetradentat se poate coordina în mai multe feluri întrucît s-au putut izola mai mulţi izomeri ai chelatului de uraniu(IV) [2714]. S-a sintetizat un chelat similar de ceriu(IV) obţinut cu propilendiamină şi salicilaldehidă [3264]. Un alt chelat de ceriu monohidratat s-a preparat cu salicilaldehidă şi *o*-fenilendiamină :

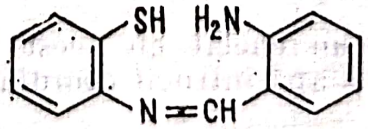
$Ce^{IV}(salfen)_2H_2O$: salfen H_2 =



[853]

Se cunosc mulţi derivaţi ai acestor baze Schiff care sînt complexaţi cu lantanide [3265]. De asemenea s-au izolat chelaţi micşti cu β-dicetone şi cu H_2salen, ca de pildă [854] : Ln$_2$(salen)(dicetonat)$_4$: dicetonat = [acac], [2,4-hexandionat] şi Ln(salen)(dicetonat) : dicetonat = [bac], [dbm].

O trecere în revistă există într-o lucrare cu 303 referinţe [1800] privitoare la complecşii metalici cu S, Se şi Te în care se discută şi următoarea bază Schiff :

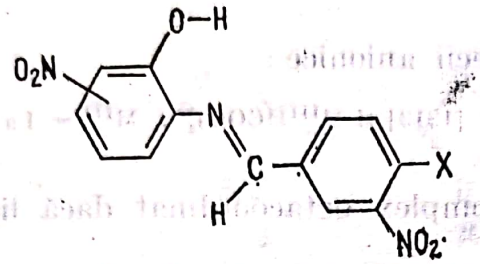


(LSL)

care generează un complex binuclear de molibden cu N.C. = 8 :

$Mo_2(LSL)_2(H_2O)_3Cl_4$

S-au descris şi numeroşi *aducţi* ai unor halogenuri etc. cu baze Schiff. Astfel tetrahalogenurile de Ti, Sn [1624, 2204], Si, Zr, Th [2204] adiţionează cîte 2 moli de bază Schiff. Coordinanţa 8 revine probabil aducţilor de Zr, Th şi Sn. Bazele Schiff folosite au fost de pildă :

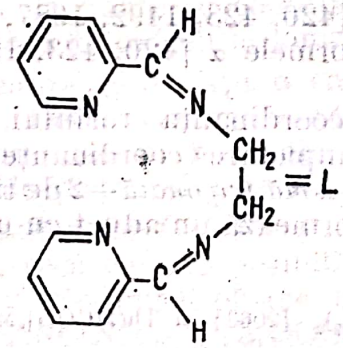


X = H ; NO_2, Br, $N(CH_3)_2$, OCH_3 (NO_2 în *m* sau *p*) [2204]

Cu $SnCl_4$ s-au preparat aducţi de compoziţia $SnCl_4L_2$ [319], unde L este una din bazele Schiff următoare : $RN{=}CH{-}C_6H_4{-}OH$-*o*, unde R = *p*-$C_6H_5NHC_6H_4$ sau *p*-$C_6H_5NNC_6H_4$.

Nitratul de uranil a fost de asemenea tratat cu baze Schiff obţinîndu-se 8 noi aducţi [1801].

Aducţi ai lantanidelor s-au obţinut cu baze Schiff, formaţi din condensarea etilendiaminei cu 2 moli de 2-piridin-carboxialdehidă :



Un mol din acest ligand formează aducţii următori : MX_3L : M = lantanid şi Y, X = $Cl^{\ominus}$, $NO_3^{\ominus}$, $NCS^{\ominus}$, *o*-$HOC_6H_4COO^{\ominus}$ [849].

În soluţie apoasă predomină speciile cationice $[ML_2]^{3\oplus}$ [849] în care există probabil coordinanţă dodecaedrică.

8.10. ACIZI ORGANICI

Acizii carboxilici funcţionează ca liganzi în structuri octacoordinate generînd numeroşi compuşi coordinativi. Se cunosc astfel de complecşi atît cu acizii mono- şi policarboxilici cît şi cu acizi care au şi alte grupe funcţionale, ca halogen, hidroxil sau amino. Adesea grupul carboxil închide inele chelatice, tetraatomice [1319]. Astfel se asigură coordinanţa 8 pentru generatorul de complex, dacă se formează 4 asemenea inele : $(RCOO)_4M$.

8.10.1. ACIZII MONOCARBOXILICI

8.10.1.1. Acidul formic. Structuri octacoordinate, determinate de carboxil cu geometrie *antiprismatică* de coordinare, revin formiatului acid de potasiu $KH(HCOO)_2$ [1723] care conține cei doi anioni legați printr-o legătură de hidrogen tare (leg. O—H—O = 2,45 Å) și diformiatului de stronțiu dihidratat:

$Sr(HCOO)_2(H_2O)_2$ [2210].

În soluție s-au identificat specii anionice:

$M^{II}(HCOO)_4^{2\ominus}$: M^{II} = Ca, Cu, Pb, Zn [1313] și $M^{III}HCOO)_4^{\ominus}$: M^{III} = La [3077], In [2938]

care pot conține generatorul de complex octacoordinat dacă ligandul funcționează bidentat.

S-au izolat dihidrați ai unor lantanide care ar putea fi cu structuri octacoordinate:

$M(HCOO)_3 2H_2O$: M = Y [638], Er [632], Yb [635, 1903].

Dintre actinide, formiații de toriu și de uraniu au fost cercetați. Se cunosc formiați de toriu hidratați ca și anhidru $Th(HCOO)_4$ [423, 637, 638, 1987]. $Th(HCOO)_4 \cdot 2H_2O$ [423, 589], $Th(HCOO)_4 \cdot 3H_2O$ [107, 423, 584].

Tetraformiatul de toriu anhidru există în 5 modificații [423], iar cel de uraniu $U(HCOO)_4$ [420, 423, 1492, 1987, 2526] în trei modificații. Există izomorfism între formele α [420, 423, 1987], β [1987] și γ [423, 1987] ale acestora.

S-a determinat octacoordinanța toriului găsindu-se că formiatul funcționează ca punte și completarea coordinanței se face cu cîte $2H_2O$ [584] rezultînd o geometrie de *prismă trigonală+2* de tip $PuBr_3$, în straturi [107].

Formiatul de toriu formează un aduct cu uree și dă săruri complexe cu 8 anioni:

$Th(HCOO)_4 \cdot 1{,}5\ O{=}C(NH_2)_2$ [2063] și $Th(HCOO)_8M_4^I$: M^I = Na, K, Rb [2060], Cs [1140, 2060].

Uraniul(IV) cunoaște o sare bazică dihidratată în care este probabil octacoordinat: $U(OH)_2(HCOO)_2(H_2O)_2$ [2527].

Vanadiul formează un tetraformiat cu un mol de acid formic, $V(HCOO)_4HCOOH$ [2711], acid care se pierde la 180°C. Dacă anionul funcționează bidentat, sau de punte, vanadiul poate fi octacoordinat.

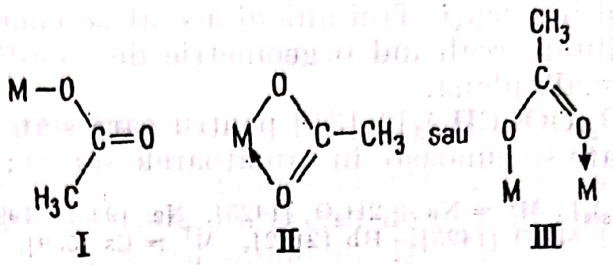
S-au obținut cîțiva complecși ai formiatului de nichel(II) în care coordinarea formiatului nu se cunoaște în detaliu. Pe baza datelor existente se consideră a fi octaedrici următorii compuși:

$[Ni(NH_3)_4(HCOO)_2]$ albastru [2147], $[Ni(en)_2(HCOO)_2]$ violet [2147], $[Ni(pn)_2(HCOO)_2]$ violet [2147].

Speciile violete există în soluții acetonice. În acești complecși octaedrici formiatul ar trebui să funcționeze monodentat. Dacă însă ambii atomi de O din anion ar fi coordinați la Ni atunci acesta ar fi octacoordinat.

Formiatul de plumb cristalizează cu tiouree în raportul stoechiometric : $3/4Pb(HCOO)_2 4S{=}C(NH_2)_2$ [1132] în care plumbul este octacoordinat cu sulf în formă de „prisme tetragonale răsucite" (vezi și [354]) [1132].

8.10.1.2. Acidul acetic. Anionul acestui acid ca și ai omologilor săi se poate coordina la un ion metalic, monodentat (**I**), chelatic bidentat (**II**) sau bidentat prin punte (**III**) [1319] :



I II III

Structuri octacoordinate se realizează în tetraacetați, cum sînt :

$(CH_3{-}COO)_4M$: M = Ce [1206], Zr [1823, 2525], Th [421, 608, 895, 1037, 1476, 2066], U [306, 421, 895, 1037, 1172, 1481, 2528, 2718], Pb [667, 701, 1409, 1524, 3013].

Tetraacetații de Ce(IV), Th și U(IV) sînt izomorfi [421, 895, 1206] și sînt polimeri în lanț de pe urma faptului că cei 4 anioni acetat se leagă de metale prin punte după schema **III** ; în acest fel se realizează un aranjament antiprismatic în jurul fiecărui ion astfel că unul din atomii de oxigen ai celor 4 acetați de punte se coordinează și chelatic la un ion metalic și un al doilea atom de oxigen la ionul metalic vecin.

În felul acesta se realizează de fapt o coordinare *antiprismatică*+2 cu N.C. = 10 [895, 1037, 1481] (vezi și p. 414). Tetraacetatul de plumb, în schimb, este dodecaedric, deci probabil chelatic (după schema **II**) prin includerea muchiilor *m* ale poliedrului de complexare.

Polimerizarea acetaților de Ce, Th și U se datorește nesaturării acestor ioni la N.C. = 8, ceea ce face posibilă obținerea unor complecși anionici cu exces de acetat. S-a putut obține, de pildă, hexaacetato-toriatul de bis-guanidiniu : $[H_2NC(NH_2)_2][Th(OOCCH_3)_6]$ [589], ceea ce denotă posibilitatea depășirii N.C. = 8 pînă la 12.

Cationi cu grade de oxidare mai joase pot forma tetrakis-chelați anionici :

$[M(OOCCH_3)_4]^{\ominus}$: M = Sc, Y(?) [3078], In [2938], Tl [2006, 2848].

S-au putut izola săruri, ca de pildă :

$NH_4[Tl(OOCCH_3)_4]$ [1134, 2006]

$Ca[M(OOCH_3)_4]$: M = Cu [1047], Cu, Cd [1715]

S-a stabilit prin raze X structura sărurilor de calciu hexahidratate în care acetații sînt coordinați dodecaedric după muchiile *m* ale poliedrului de complexare [1715, 1845].

Tris-acetații unor lantanide coordinează liganzi suplimentari pentru a se realiza coordinanța 8 : $(ophen)Ln(OOCCH_3)_3$ [1273].

În hidratul acetatului de ceriu(III), $Ce(OOCCH_3)_3 0{,}7H_2O$ [2594], ceriul este anturat de 8 atomi de O în formă de antiprismă pătratică ușor deformată, care conține și atomi de O de la apă.

Apă în cantități nestoechiometrice conțin și acetații altor lantanide ușoare (La—Nd) și anume 1,5 moli la un mol de sare [1535]. Coordinanța pare să scadă cu creșterea numărului de ordine (interpretări din spectre IR [1535].

Numeroase săruri complexe formează acetatul cu cationul de uranil și cationi mono- și bivalenți. Trei anioni acetat se coordinează în planul ecuatorial al uranilului, realizînd o geometrie de coordinare în formă de bipiramidă hexagonală plană.

Anionul $[UO_2(OOCCH_3)_3]^{\ominus}$ [31] pentru care s-au determinat constantele de stabilitate se cunoaște în următoarele săruri :

$M^I[UO_2(OOCCH_3)_3]$: M^I = Na + $2H_2O$ [1425], Na [925, 3199, 3204, 3205, 3288], K + H_2O [3200], K + $5H_2O$ [1425], Rb [2162], M^I = Cs [559], NH_4 [2448], M^I = NH_4 + H_2O [3201]

$M^{II}[UO_2(OOCCH_3)_3]_2 \cdot nH_2O$: M^{II} = Be, n = 2 [2449], Mg, n = 6 [1163], n = 7 [3202], n = 12 [1708, 2446], Ca, n = 6 — 8 [3207]; Sr, n = 6 [3206], Ba, n = 6 (3) [3203], Zn, n = 6 — 7 [2447], Cd, n = 5 [1708], n = 6 [3208]

S-au preparat și „săruri duble" cum sînt următoarele :

$NaM^{II}[UO_2(OOCCH_3)_3]_3 \cdot nH_2O$: M^{II} = Be, n = 9 [524], Mg, n = 9 [2911], Zn, n = 6 [901, 1427], 9 [901]; Cd, n = 9 [3257]

$M^IZn[UO_2(OOCCH_3)_3]_3 \cdot 6H_2O$: M^I = Li, K [1427]

Unele actinide superioare formează și ele tris-acetato-dioxo-anioni, în sărurile

$Na[MO_2(OOCCH_3)_3]$: M = Np [3275, 3279, 3288], Pu, Am [3279, 3288].

Acetatul de uranil reține 2 liganzi monodentați în poziție „trans-planară" care îi asigură geometria de bipiramidă hexagonală. Formularea hidraților cu $2H_2O$ [2482] și cu $3H_2O$ [3199, 3205] se face corect astfel :

$(H_3CCOO)_2UO_2(OH_2)_2$-*trans* și $[(H_3CCOO)_2UO_2(OH_2)_2$*trans*$] \cdot H_2O$.

Structură asemănătoare revine și aducților cu trifenil-fosfin-oxid și cu trifenil-arsinoxid, izomorfi :

$(H_3CCOO)_2UO_2[OE(C_6H_5)_3]_2$-*trans* : E = P [193, 1170, 2241], As [193, 2241].

Se cunosc și dimeri cu asemenea liganzi L :

$[UO_2(OOCCH_3)_2L]_2$ [193, 2240, 2241, 2771, 2772].

Dacă L este un ligand bidentat, ca 1,10-fenantrolina, în soluție de cloroform se extrag specii monomere cu acetat de uranil [2772].

Tributil-fosfatul, anilina și chinolina pot completa coordinanța la 8 în acetatul de uranil :

trans-$(CH_3COO)_2UO_2L_2$: L = $(n\text{-}C_4H_9)_3PO$ [1635], $C_6H_5NH_2$ [1424], qu [1425].

S-au preparat și aducți ai acetatului de uranil cu acid acetic și cu apă :

$(CH_3{-}COO)_2UO_2CH_3COOH \cdot H_2O$ [657], $(CH_3{-}COO)_2UO_2 2CH_3COOH \cdot 2H_2O$ [656].

Scanned with OKEN Scanner

Complecşi anionici, uranilici cu liganzi diferiţi se cunosc în sărurile

$Na[UO_2(CHCl_2COO)_2CH_3COO]$ [628]

$[UO_2F_3(OOC-CH_3)_2]\{N[(-CH_2)_9-CH_3]_4\}_3$ [3063]

Trifluoro-diacetato-uranilatul obţinut în solvenţi apoşi ar trebui să aibă geometria de bipiramidă heptagonală, dacă ambii acetaţi funcţionează bidentat.

S-a pus în evidenţă şi s-a calculat constanta de stabilitate a unui complex anionic sulfato-diacetato-uranilic :

$[O_2SO_2UO_2(O_2C-CH_3)_2]^{2\ominus}$ [32]

Compuşi neobişnuiţi ai ionului acetat sînt cu elementele $_{79}$Au şi $_{80}$Hg. Un derivat al metanului cu acetat de mercur conţine carbonul metanic tetracoordinat cu patru atomi de Hg în carbura de tetra-(acetato-mercur) : $C[HgOOCCH_3]_4$ [1947].

Acetatul de dimetil-aur(III) formează unităţi moleculare dimere care conţin inele octaatomice

$[(CH_3)_2Au(\mu\text{-}OOCCH_3)]_2$ [275].

8.10.1.3. Acidul propionic. Cu acest acid se obţin tetrakis-complecşi ca şi cu acidul acetic. Astfel s-au pus în evidenţă în soluţie complecşi cu Zr(IV) [2413] şi cu In(III) [2938]. Următorii tetrapropionaţi au fost izolaţi şi caracterizaţi :

$M(OOCC_2H_5)_4$: M = Zr [1823], Th [1037, 2065], U [2268, 2718], Pb [1409].

Structura tetrapropionaţilor de Th şi U şi ca a unor carboxilaţi superiori [1037, 2166] este similară cu a tetraacetaţilor, filiformi şi cu *N.C.* = *8* + *2* (antiprismatică+2). În schimb sarea de zirconiu este monomeră [1823], probabil ca şi cea de plumb.

Dihidroxo-propionaţi s-au putut obţine de la zirconiu, hafniu — tetrameri — şi uraniu(IV) :

$M(OH)_2(OOCC_2H_5)_2$: M = Zr, Hf [2409], U [2718].

Cationul de uranil(II) formează un dihidrat şi un tris-chelat anionic cu propionatul, în compuşii

trans-$(C_2H_5COO)_2UO_2(OH)_2$ [716] şi $M^I[UO_2(OOCC_2H_5)_3]$: M^I = K, NH_4 [501, 2409]

Lantanidele formează dihidraţi ai propionaţilor lor pentru termenii mijlocii ai seriei : $(H_2O)_2Ln(OOCC_2H_5)_4$: Ln = Eu [1811, 2363], Gd, Tb [1811] iar tuliul şi itriul în săruri analoage dau numai monohidraţi [2363].

8.10.1.4. Alţi acizi monocarboxilici superiori. S-au preparat următorii *butiraţi* şi izobutiraţi de zirconiu, de hafniu şi de uranil(II) :

$[n\text{-}C_3H_7COO]_4M^{IV}$: M^{IV} = Zr, Hf [2410], Zr [1823]

$[n\text{-}C_3H_7COO]_2UO_2(OH_2)_2$ [716]

trans-$[(CH_3)_2CHCOO]_2UO_2(OH_2)_2$ [716]

$[(n\text{-}C_3H_7COO)_3UO_2]M^I$: M^I = H [716, 717], Na [203], K [501, 2490]

Scanned with OKEN Scanner

$\{[(CH_3)_2CHCOO]_3UO_2\}H$ [716, 717]

$[(CH_3)_2CHCOO]_4Zr$ [monomer) [1823].

Acizii *valerianic* și *izovalerianic* dau următorii compuși de lantanide și uranil :

$[n\text{-}C_4H_9COO]_nM(OH_2)_2$: M = Dy, Ho, Er, n = 3 [1736], M = UO_2, n = 2 [716]

$(H_2O)_2UO_2[OOC(CH_2)_3CH_3]_2$-*trans* $(H_2O)_2UO_2OOCCHCH_2(CH_3)_2$-*trans* [716]

$\{[n\text{-}C_4H_9COO]_3UO_2\}M^I$: M^I = Na [203], K [501, 2490]

$\{[(CH_3)_2CHCH_2COO]_3UO_2\}M^I$: M^I = H [716, 717], Na [203], K [501, 2490].

Se cunoaște tetravalerianatul de zirconiu : $[n\text{-}C_4H_9COO]_4Zr$ [401].

Acidul *pivalic*, *terț*-butil-carboxilic, formează o sare de uranil care se extrage în cloroform ca specii dimere cu liganzi monodentați :

$[(CH_3)_3CCOO]_2UO_2L\}_2$: L = $OCHN(CH_3)_2$, $[(CH_3)_2CH]_2[C_6H_5]PO$ și $[(C_2H_5)_2CHCH_2]_2HPO$ [2772].

iar cu un ligand bidentat cum este 1,10-fenantrolina se extrag numai specii monomere, căci astfel uraniul este saturat prin octacoordinare : $[ophen]UO_2[OOCC(CH_3)_3]_2$ [2772].

Acidul *capronic* se cunoaște combinat cu zirconiu și cu uranil :

$[n\text{-}C_5H_{11}COO]_4Zr$ [401] și $\{[n\text{-}C_5H_{11}COO]_3UO_2\}Na$ [203].

Sărurile acidului *2-etil-capronic* cu ioni metalici ca Fe(II), Co(II), Co(III), Mn(II), Zr, Al, Ca, Zn sau Cu servesc la obținerea convenabilă a acetil-acetonaților acestor metale [2890].

Tetraoenantatul de zirconiu (ca și alți carboxilați superiori) s-au preparat pornind de la acetil-acetonatul de zirconiu :

$[n\text{-}C_6H_{13}COO]_4Zr$ [401].

Compuși de zirconiu și uraniu s-au mai obținut cu următorii acizi superiori :

$M[OOCR]_4$: R = $CH_3(CH_2)_{10}$ (acid lauric) ; $CH_3(CH_2)_{12}$ (acid miristic) ; $CH_3(CH_2)_{14}$ (acid palmitic) ; $CH_3(CH_2)_{16}$ acid stearic ; M = Zr [401, 2395], U [306].

Acidul oleic formează un compus cu uranilul :

$(H_2O)_2UO_2[OOC(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7CH_3]_2$ [2112].

Acidul *benzoic* formează compuși cu zirconiu, toriu și uranil :

$M[OOCC_6H_5]_4$: M = Zr [2395], Th [1476, 3194]

$[C_6H_5COO]_2UO_2L_2$: L = H_2O, $(C_2H_5)_2O$ și L_2 = C_6H_5COOH [719].

Se cunoaște tris-benzoato-uranilatul de amoniu :

$[NH_4][UO_2(OOCC_6H_5)_3]$ [278, 3141].

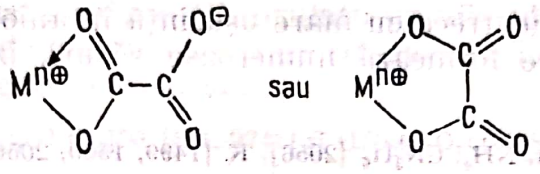
S-a preparat din acid *fenil-acetic*, tris-fenilacetatul de sodiu și uranil :

$Na[UO_2(OOCCH_2C_6H_5)_3]$ [203, 204].

Constantele succesive de stabilitate s-au determinat pentru complecşii acidului *trans-cinamic*, $C_6H_5CHCHCOOH$, cu toriul [1363] pînă la 4 liganzi la un ion de toriu.

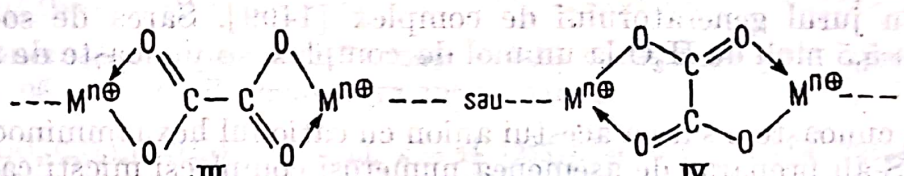
8.10.2. ACIZI DICARBOXILICI

8.10.2.1. Acidul oxalic. Anionul acestui acid are în principiu posibilitatea de a se coordina în mai multe feluri la un cation metalic:



I II

Complecşi mononucleari



III IV

Complecşi polinucleari

Din cauza acestor multiple posibilităţi de legare, există o complicaţie deosebită în chimia oxalato-complecşilor. În cele ce urmează se trec în revistă unii complecşi ai acidului oxalic în care octacoordinanţa este sigură sau foarte probabilă.

Hidraţii şi peroxohidraţii oxalaţilor alcalini sînt cu o structură octacoordinată la cationul metalic, avînd coordinaţi 7 atomi de O din oxalat şi 1 atom de O al apei sau apei oxigenate, geometria de coordinare fiind cea *dodecaedrică* (deformată):

$M^I_2C_2O_4 \cdot H_2O$: M^I = K [595, 2290], Rb [2290]; $M^I_2C_2O_4 \cdot H_2O_2$: M^I = K, Rb [2291]

Oxalaţii de calciu şi Sr izomorfi, tetragonali, conţin cationul coordinat *antiprismatic pătratic* (deformat), o cantitate mică de apă este de natură *zeolitică*, căci prin pierderea ei, reţeaua îşi păstrează structura: $M^{II}C_2O_4 \cdot xH_2O$: M^{II} = Ca, Sr, $x \leqslant 0{,}5$ [2884, 2885].

Itriul şi unele lantanide generează oxalato-complecşi în care s-ar putea găsi octacoordinaţi:

$K_3Y(C_2O_4)_3 \cdot 6H_2O$ [2400]

$[Ln(C_2O_4)_4]^{4\ominus}$: Ln = Ce(IV), Pr(IV) [2233]

Dioxalatul acid de erbiu trihidratat $Er(C_2O_4)(HC_2O_4)3H_2O$ [2878], are la generatorul de complex o geometrie de coordinare antiprismatică cu 8 atomi de O şi ceva mai departe, pe o faţă pătratică a antiprismei se mai află un atom de O dintr-o moleculă de apă. Compuşi analogi dau

disprosiul, iterbiul, itriul, dar nu s-a putut obține analogul de neodim [2878].

Unii oxalați de lantanide pot cristaliza împreună cu apă și hidrazină :

$Ln_2(C_2O_4)_3 \cdot nN_2H_4 \cdot xH_2O$: Ln = Pr, n = 4—6, x = 6—10; n = 3,5—4 x = 6—10 și n = 2,5—3, x = 8—10 [305]; Ln = Nd, n = 4 — 6, x = 6—10 [305],

în structura cărora hidrazina funcționează ca ligand de punte.

Foarte numeroși complecși se cunosc de la unele actinide ca toriul sau uraniul.

Oxalatul de toriu [410] trece cu mare ușurință în anionul tetraoxalat $Th(C_2O_4)_4^{4\ominus}$ [2783], care formează numeroase săruri, izolate și studiate :

$M^I_4[Th(C_2O_4)_4]$: M^I = H, Na, NH_4, CN_3H_6 [2056], K [1499, 1500, 2056, 3262].

În tetrahidratul sării de potasiu [1499, 2057, 3262], toriul se găsește coordinat prin muchiile *m* ale unui *dodecaedru* format de 8 atomi de oxigen în jurul generatorului de complex [1499]. Sarea de sodiu, analoagă, cu 5,5 moli de H_2O la un mol de complex se cunoaște de asemenea [2057].

Se cunoaște o sare a acestui anion cu cationul hexaamminocrom(III) [2056]. S-au preparat de asemenea numeroși complecși micști care conțin alături de oxalat alți anioni coordinați la toriu [589, 911, 2061, 2064].

Similar cu toriul, uraniul(IV) formează un tetraoxalatouranat : $U(C_2O_4)_4^{4\ominus}$ [949, 1894, 1896, 2860] cunoscut în multe săruri ale sale. Așa sînt :

$M^I_4[U(C_2O_4)_4] \cdot xH_2O$: M^I = K, x = 5 [1499, 1501, 1625, 1627, 2544], 6 [2202] (geometria complexului e *dodecaedrică*, inelele chelatice incluzînd muchiile *m* [1499, 1501]), $M^I = NH_4$, x = x [2544], 1 [2444, 2445], 3 [1138], 7 [2549]; $M^I = H_2NC(NH_2)_2$, x = 2 [1138]

$M^{II}_2[U(C_2H_4)_4] \cdot xH_2O$: M^{II} = Be, x = 9 [1627], M^{II} = Ba, x = 6 [1626, 1627], M^{II} = $Pt^{II}(NH_3)_4$, x = 1 [1192]

$M^{II}M^I_2[U(C_2O_4)_4] \cdot xH_2O$: x = 8, M^{II} = Ca, M^I = Na [2547], K [2546]; M^{II} = Sr, M^I = K [2545]

$M^{III}_4[U(C_2O_4)_4]_3 \cdot xH_2O$: M^{III} = La x = 3 [1285] și M^{III} = Ce, x = 5 [1285]

Complecși cu alți liganzi alături de oxalat sînt :

$(NH_4)_4[UF_4(C_2O_4)_2] \cdot 4H_2O$ [2207], $K_4[U(C_4H_4O_6)_2(C_2O_4)_2] \cdot 3H_2O$ [1193],

$K_4[U(C_6H_5O_7)_2C_2O_4)] \cdot 3H_2O$ [1193].

Tartrato- și citrato-oxalato-complecșii citați sînt analogi cu tetraoxalato-uranatul(IV) de tetrapotasiu.

S-au izolat săruri ale speciilor binucleare anionice care pe lîngă oxalat mai conțin și alți anioni [1137, 1145, 2548, 2549].

Scanned with OKEN Scanner

În soluție s-a identificat o specie anionică de disulfito-oxalato-uranilat :

$[UO_2(C_2O_4)(SO_3)_2]^{4\ominus}$ [3290].

Neptuniul(IV) formează săruri similare cu uraniul(IV) :

$Na_4[Np(C_2O_4)_4] \cdot 3H_2O$ și $K_4[Np(C_2O_4)_4] \cdot 4H_2O$ [1969].

Se pare că un număr mai mare de 4 anioni oxalat nu se pot coordina în jurul Np [1969]. Plutoniul(IV) formează de asemenea în soluție maximum un tetraoxalato-anion : $Pu(C_2O_4)_4^{4\ominus}$ [2098].

Cationul de uranil poate coordina cu ușurință 2 sau 3 anioni oxalat formînd oxalato-anioni. Bis-oxalato-uranilatul(II) conține în plus doi alți liganzi monodentați pentru a se satisface cerințele unei geometrii de bipiramidă hexagonală, stabilă :

$[UO_2(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^{2\ominus}$ [591, 2741] și $[UO_2(C_2O_4)_2(NCS)_2]^{4\ominus}$ [1914].

În oxalatul de uranil(II), din același motiv, se pot reține 4 liganzi monodentați, ca în aductul

$(C_6H_5NH_2)_2UO_2(C_2O_4)(H_2O)_2$ [1424].

Numeroșii complecși sintetizați atestă acest fapt prin apa reținută în rețea, ca în sărurile complexe următoare :

$M^I_2[UO_2(C_2O_4)_2] \cdot xH_2O$: $M^I = Li$, $x = 4\frac{1}{2}$ [2537], $M^I = Na$, $x = 4$ [2534, 2536], 2 [590], $M^I = K$, $x = 3$ [877], $3\frac{1}{2}$ [2536] pentru $M^I = Rb$ [3259], Cs [3260], Tl [3258] și NH_4 [2299, 2535] și $x = 2$ compușii sînt izomorfi ; $M^I = NH_4$, $x = 3$ [2299, 2535] ; $M^I = C_6H_5NH_3$, $x = 2$ [2740]

$M^{II}[UO_2(C_2O_4)_2] \cdot xH_2O$: $M^{II} = Sr$, $x = 4$ [659], $M^{II} = Ba$, $x = 5$ [659, 2536], 6 [558]

Complexul analog de plutonil(II) poate reține pînă la $8H_2O$:

$BaPuO_2(C_2O_4)_2 \cdot nH_2O$: $n = 6-8$ [558]

Apa poate fi înlocuită parțial sau total cu alți liganzi monodentați de pildă :

$(NH_4)_2[UO_2(C_2O_4)_2H_2O \cdot O{=}C(NH_2)_2]$ [1917] și $M^I_2[UO_2(C_2O_4)_2(qu)_2]$: $M^I = Na$, K [1425].

Tris-oxalato-uranilații nu reține în mod necesar apa, însemn că ionul de uranil este saturat coordinativ :

$M^I_4[UO_2(C_2O_4)_3]$: $M^I = NH_4$, Tl^I (compuși izomorfi) [3258, 3261] și $Ba_2[UO_2(C_2O_4)_3] \cdot 7H_2O$ [659].

Tris-oxalato-diuranilatul de potasiu tetrahidratat [2533, 2536] ar putea avea structura următoare :

$K_2\{[(C_2O_4)(trans\text{-}H_2O)_2UO_2]_2(\mu\text{-}C_2O_4)\}$.

Sarea de cesiu, anhidră ar putea conține uranilul hexacoordinat într-o structură polimeră plană (v. și p. 462) :

$Cs_2[(UO_2)_2(C_2O_4)_3]$ [2536, 3260].

Se cunosc și pentakis-oxalato-diuranilați. Complexul anhidru [2740] ar putea avea anionul de structura următoare :

$$[C_6H_5NH_3 \cdot OC(NH_2)_2]_6\{(C_2O_4)_2UO_2[OOC-COO]UO_2(C_2O_4)_2\}$$

O serie de complecși cu 2 moli de apă [2739] conținuți în anionul binuclear ar putea fi alcătuiți astfel :

$M^I_6\{[(C_2O_4)_2(H_2O)UO_2]_2(\mu\text{-}C_2O_4)\} \cdot nH_2O$: $M^I = K$, Cs, $n = 8$, $M^I = Rb$ $n = 0$; $M^I = NH_4$, $n = 4$; $M^I = H_2NC(NH_2)_2$, $n = 2$; $M^I = \frac{1}{2}H_2en$, $n = 1$. În aceștia oxalatul de punte ar funcționa monodentat.

S-au preparat mulți complecși micști, cu liganzi diferiți în jurul uranilului(II) [594]. Structuri hexagonal-bipiramidale sînt probabile în complecșii :

$Na_3[UO_2F_3(C_2O_4)(H_2O)]5H_2O$ [590], $(NH_4)_2[UO_2(C_2O_4)(CO_3)(H_2O)_2]$ [588], $[H_2N=C(NH_2)_2]_3[UO_2F(C_2O_4)_2(H_2O)]$ [590], $K_8[(UO_2)_2(C_2O_4)_3(SO_4)_2(SCN)_2]$ [1915].

Elementele subgrupei IV B formează oxalato-complecși, de pildă zirconiul :

$Zr(C_2O_4)_4^{4\ominus}$ [307, 2413, 2968]

hafniul formînd un complex analog [2968]. S-a semnalat obținerea liberă a acizilor unor astfel de oxalato-complecși

$(H_3O)_4[M^{IV}(C_2O_4)_4]$: M^{IV} = Ti, Zr, Hf, Sn [2234].

S-au preparat următoarele săruri cu tetraoxalato-zirconat :

$M^I_4[Zr(C_2O_4)_4 \cdot nH_2O$: $M^I = Na$, $n = 3$ [1107, 1108, 1333, 2282] 4 [2521] $M^I = K$, $n =$ 2—3 [341], 3 [2521], 4 [1875, 2283], 5 [1500, 1875, 2521]; $M^I = NH_4$, $n = 3$ sau 4 [2282], 6 [1875, 3073]; $M^I = H_2NC(NH_2)_2$, $n = 1$ [1153]

$K_2H_2[Zr(C_2O_4)_4] \cdot 8H_2O$ [3073]

Săruri similare formează și hafniul :

$M^I_4[Hf(C_2O_4)_4] \cdot nH_2O$: $M^I = Na$, $n = 3$ [1108, 1333]; $M^I = K$, $n = 5$ [1500]

În astfel de săruri, ionul central are o simetrie *dodecaedrică* de coordinare și inelele chelatice cuprind muchiile *m* ale poliedrului [1107, 1108, 1333].

Se cunosc și fluoro-oxalato-complecși ca de pildă :

$(NH_4)_4[ZrF_2(C_2O_4)_3] \cdot H_2O$ [3295], pe lîngă care se formează și complecși tri- și tetranucleari [3295]. Complecși tetranucleari sînt probabil și oxalato-acizii de „zirconil" și „hafnil" formulați astfel : $H_2[MO(C_2O_4)_2] \cdot nH_2O$: $M = Zr$, $n = 3$ și $M = Hf$, $n = 4$ [3293], dar mai corect sînt redați în felul următor : $(H_3O)_8[Zr_4(OH)_8(C_2O_4)_8]$ și $(H_3O)_8[Hf_4(OH)_8(C_2O_4)_8] \cdot 4H_2O$.

În soluție s-a identificat un complex mixt al zirconiului cu oxalat și N-hidroxietil-etilendiamino-triacetat [1429].

Dintre elementele subgrupei 5, niobiul și tantalul nu depășesc obișnuit 3 anioni de oxalat la complexare [2766] dar cu anionul peroxid s-a reușit izolarea unor complecși în care sînt foarte probabil octacoordinați :

$K_3[M(O_2)_2(C_2O_4)_2]H_2O$: $M = Nb$, Ta [800], Ta [798] și $(NH_4)_3[Nb(O_2)_2(C_2O_4)_2]H_2O$ [1938, [1941],

în această sare de amoniu niobiul fiind octacoordinat dodecaedric (simetrie C_2) cu cele două grupe peroxo în *cis* [1938].

În unii oxalato-complecşi micşti de crom(III) s-a crezut de către Werner că se depăşeşte coordinanţa 6 [1545, 3178] dar s-a dovedit ulterior că în asemenea compuşi hexacoordinanţa cromului este o limită superioară.

Se cunoaşte un complex de molibden(IV) şi unul de ruteniu(III) în care aceste metale par a fi octacoordinate :

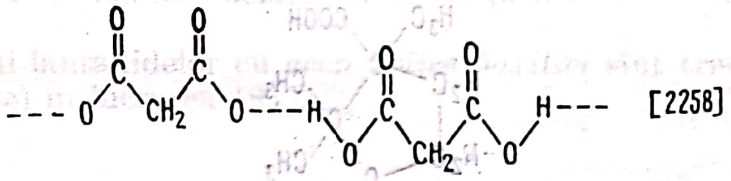
$(NH_4)_4[Mo(C_2O_4)_4]8H_2O$ [2871]

$K[(H_2O)_2Ru(C_2O_4)_2(py)_2]$ [575]

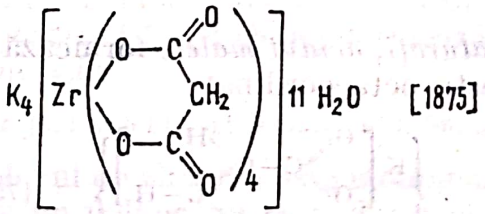
Dioxalato-cupratul de dipotasiu conţine cationul alcalin octacoordinat $K_2[Cu(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$ [3086, 3087].

Dintre elementele grupelor principale staniul(IV) formează un tetraoxalato-anion $[Sn(C_2O_4)_4]^{4\ominus}$ [1669] care se cunoaşte în săruri cum sînt $K_4[Sn(C_2O_4)_4]$ [2358] şi $Ba_2[Sn(C_2O_4)_4]$ [2289, 2538].

8.10.2.2. Acidul malonic. Singura structură determinată este aceea a malonatului acid de potasiu cu formula de compoziţie: $K(OOCCH_2COOH)$, care s-a dovedit a fi constituit din molecule de *acid malonic* şi *malonat neutru* legaţi între ei prin legături de hidrogen puternice, între astfel de lanţuri plasîndu-se ionii de potasiu :


[2258]

Acidul malonic complexează zirconiul în soluţie [2413] şi s-a putut izola un tetramalonato-zirconat de tetrapotasiu :


[1875]

Se cunoaşte şi un dihidrato-tris-malonato-uranat(IV) de disodiu [1955] care ar putea avea coordinanţa 8 la generatorul de complex, astfel :

$Na_2[(H_2O)_2U(OOCCH_2COO)_3]$.

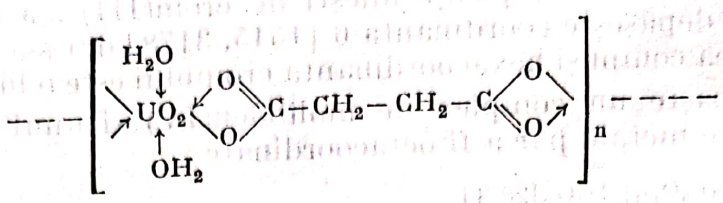
Malonatul de uranil :

$UO_2[CH_2(COO)_2]nH_2O$: n = 2 [934, 2123], 3 [718, 934]

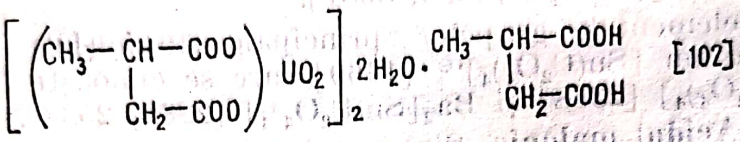
are probabil o structură polimeră de tipul $[(H_2O)_2UO_2(\mu\text{-}OOCCH_2COO)]_n$ pentru care pledează faptul că este greu solubil.

8.10.2.3. Alţi acizi dicarboxilici. Printre acizii superiori dicarboxilici cu care s-au efectuat lucrări ce urmăreau complexarea cu zirconiul se numără *acidul-succinic* [2395, 2413].

Dihidratul succinatului de uranil : $UO_2[OOC(CH_2)_2COO] \cdot 2H_2O$ [718, 934, 2123] fiind probabil greu solubil este probabil polimer ca şi malonatul analog :



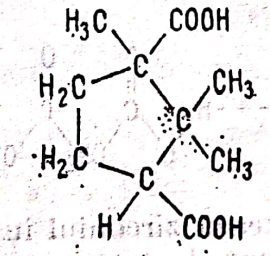
Acidul metil-succinic formează o sare de uranil hidratată care reţine şi 1/2 mol de acid liber în reţea (probabil prin legături de hidrogen) din care cauză apa fixată se reduce la un mol/mol $UO_2^{2\oplus}$:



[102]

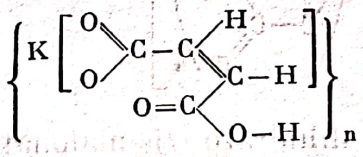
Într-un polimer de acest fel acidul liber probabil ocupă una sau două puncte coordinative în jurul uraniului.

Acidul adipic, $HOOC-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-COOH$, şi *acidul camforic*



au fost studiaţi cum se comportă faţă de tetrahalogenurile de zirconiu [2395].

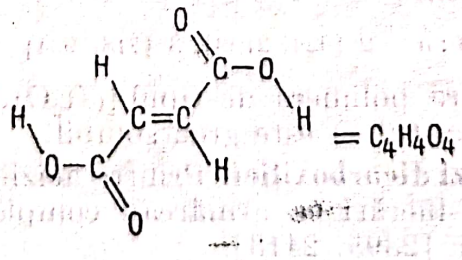
Dintre *acizii nesaturaţi*, *acidul maleic* formează o sare acidă de potasiu în care cationul este octacoordinat



[751]

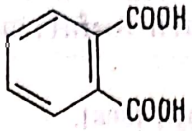
Complecşi ai acestui acid cu alte metale şi stabilităţi relative sînt obiectul unei alte lucrări [3323].

Acidul fumaric :



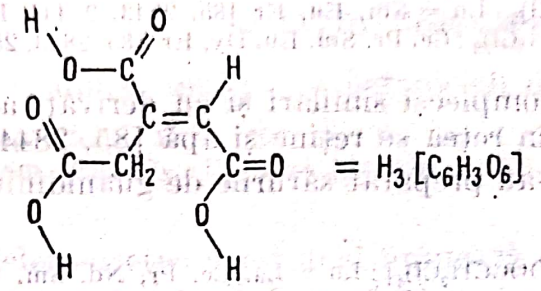
formează o sare de calciu trihidratată : $Ca[C_4H_2O_4].3H_2O$ [1241] în care calciul are coordinanţa 8.

Comportarea la complexare a *acidului ftalic*



a fost urmărită faţă de zirconiu [2395], lantan(III), ceriu(IV), toriu(IV), uranil(II) şi taliu(I) [355].

Un acid tricarboxilic nesaturat, acidul *trans-aconilic* :



formează o sare diacidă $KH_2[C_6H_3O_6]$ [750] în care potasiul este octacoordinat, anionul funcţionînd chelatic bidentat prin închiderea unor inele cu 7 atomi.

Chelaţi ai lantanidelor cu *acizi policarboxilici* sînt trecuţi în revistă (cu 27 referinţe) în lucrarea [84].

8.10.3. HALOGENO-ACIZI

Dintre acizii halogenaţi studiaţi privitor la comportarea faţă de ionii metalici, cei derivaţi de la acidul acetic au fost studiaţi cel mai mult.

Acidul *trifluoro-acetic*, $CF_3—COOH$, formează cu unele metale tetravalente, tetrakis-chelaţi :

$M(OOCCF_3)_4$: M = Zr [2613, 2614], Th [1037, 2613, 2614].

În timp ce complexul de zirconiu este monomer cu metalul octacoordinat, cel de toriu este un polimer în lanţ, datorită legării anionilor, prin *punţi*. În acest fel cîte un atom de oxigen de la cîte un carboxil duce la coordinanţă *antiprismatică* +2 în jurul toriului (vezi şi p. 414). Poziţia vibraţiei carbonilului din spectrele IR pentru mulţi perfluoro-acetaţi şi perfluoro-propionaţi şi -butiraţi sînt redate în lucrarea [2614] (vezi şi p. 416).

Un complex *dodecaedric* prin cele 4 muchii *m* realizează cobaltul în tetrakis-(trifluoro-acetato)-cobaltatul(II) de bis-(tetrafenil)-arsoniu(V) :

$[(C_6H_5)_4As]_2[Co(OOCCF_3)_4]$ [277, 697].

Lantanidele formează complecşi micşti cu trifluoro-acetat în bis-(hexafluoro-acetil-acetonato-)-trifluoro-acetato-diacvo-lantanide(III) :

$(H_2O)_2Ln(OOCCF_3)(hfacac)_2$: Ln = La—Lu [2480].

Borul formează cu anionul acestui acid un tetrakis-chelat anionic, care se cunoaște ca acid $H[B(OOC-CF_3)_4]$ [1270] și ca sare de cesiu $Cs[B(OOC-CF_3)_4]$ [1270].

Acidul perfluoro-caprilic formează o sare de stronțiu care în soluție coordinează 4 moli de tri-*n*-butil-fosfat, astfel că probabil metalul este octacoordinat:

$[F_3C(CF_2)_6COO]_2Sr[OP(O\text{-}n\text{-}C_4H_9)_3]_4$ [868].

Acidul monoclor-acetic formează tris-chelați cu lantanidele dacă acestea au și un mol de ligand bidentat suplimentar pentru completarea coordinanței la 8, cum sînt α,α'-dipiridilul sau 1,10-fenantrolina:

$[dipy]Ln(OOCCH_2Cl)_3$: Ln = Sm, Eu, Er [85, 2843, 2844], La, Ce, Pr, Nd, Dy [85, 2844] și $[ophen]Ln(OOCCH_2Cl)_3$: Ce, Pr, Sm, Eu, Dy, Er [85, 2843, 2844], La, Nd [85, 2844].

S-au obținut complecși similari și cu derivați ai dipiridilului și fenantrolinei; uneori în rețea se reține și apă [85, 2844].

De asemenea s-au preparat sărurile de guanidiniu ale tetrakis-chelaților lantanidici:

$[H_2NC(NH_2)_2][Ln(OOCCH_2Cl)_4]$: Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Dy, Er [85].

Complecși cu cationul de uranil formează acidul monocloracetic în soluție, legîndu-se maximum 3 anioni:

$[UO_2(OOCCH_2Cl)_3]^{\ominus}$ [30]

Sarea de sodiu a acestui complex anionic sub formă de dihidrat, se cunoaște de mult timp:

$Na[UO_2(OOCCH_2Cl)_3]\cdot 2H_2O$ [627].

Acidul ω-clor-undecanoic, formează un tetrakis-chelat cu zirconiul,

$Zr[OOC(CH_2)_9-CH_2Cl]_4$ [401].

Acidul dicloracetic în prezență de dipiridil, fenantrolină și derivați generează cu unele lantanide complecși octacoordinați:

$[dipy]Ln(OOCCHCl_2)_3$: Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Dy, Er [85, 2844] și $[ophen]Ln[OOCCHCl_2)_3$: Ln = Ce, Pr, Dy [85, 2843, 2844], La, Nd, Sm, Eu, Er [85, 2844].

S-au preparat și unii complecși cu apă de cristalizare: $[dipy]Ln(OOCCHCl_2)_3H_2O$: Ln = Ce, Dy, Eu, Er [85, 2844] sau cu alți heterocicli: $[4,4'(C_6H_5)_2dipy]Ln(OOCCHCl_2)_3$: Ln = Nd, Sm, Eu, Dy, Er [85], $[L]Ln(OOCCHCl_2)_3$: Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Dy, Er: L = [dmophen] [85], [dphophen] [85, 2844], [5-O_2N—ophen] [85].

Uraniul(IV) formează un tetrakis-chelat, $U(OOCCHCl_2)_4$ [1804], care este probabil polimer în lanț ca și acetatul.

Acest acid formează următoarele săruri de sodiu și uranil:

$Na[UO_2(OOCCHCl_2)_3]$ [627] și $Na[(H_3CCOO)UO_2(OOCCHCl_2)_2]$ [628].

Este demn de remarcat că nichelul(II) și cobaltul(II) pot forma în $CHCl_3$ cu piridină dicloracetați în care se fixează 4 moli de ligand neutru:

$[py]_4M^{II}(OOCCHCl_2)_2$: M^{II} = Ni, Co [1855].

În aceleaşi condiţii carboxilaţii nehalogenaţi ai acestor metale reţin numai 2 moli de piridină, cum sînt acetaţii, propionaţii sau butiraţii.

Acidul triclor-acetic formează cu toriul acelaşi polimer *antiprismatic* în lanţ ca şi acetatul sau trifluoro-acetatul său : $Th(OOC-CCl_3)_4$ [1037], în care practic avem de a face cu N.C. = 10 (v. şi p. 414).

Tricloro-acetaţii unor lantanide cu 1,10-fenantrolina realizează structuri octacoordinate :

$[ophen]Ln(OOCCCl_3)_3$: Ln = Ce, Pr, Dy, Er [85, 2843, 2844], La, Nd, Sm, Eu [85, 2844].

Cu dipiridilul ca ligand, substanţele cristalizează şi cu apă

$[dipy][Ln(OOCCCl_3)_3] \cdot 2H_2O$: Ln = Sm, Eu, Dy, Er [85, 2844].

S-au preparat compuşi analogi cu heterocicli omologi, ca de pildă

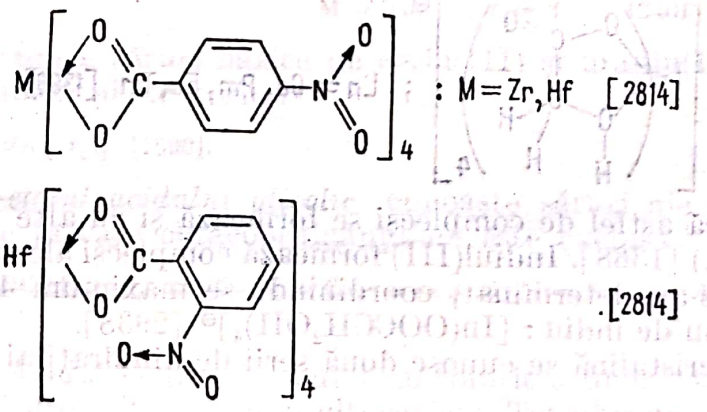
$[4,4'-(C_6H_5)_2dipy]Ln(OOCCl_3)_3$: Ln = Nd, Sm, Eu, Dy, Er [85] şi $[L]Ln[OOCCCl_3]_3$: Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Dy, Er, L = [dmophen] [85], [dphophen] [85, 2844], $[5-O_2N-ophen]$ [85].

Ca şi acidul dicloro-acetic, acest acid formează cu nichelul(II) şi cu cobaltul(II) aducţi ce conţin 4 moli de piridină în care este posibilă coordinanţa 8 :

$[py]_4M^{II}(OOCCCl_3)_3$: M^{II} = Ni, Co [1855].

Acidul mono-bromacetic cunoaşte o sare complexă de uranil şi sodiu : $Na[UO_2(OOCCH_2Br)_3]$ [628]

Acizii nitrobenzoici cunosc săruri de zirconiu şi hafniu, cu structură probabil octacoordinată :



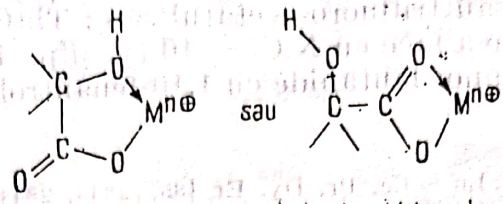
: M = Zr, Hf [2814]

[2814]

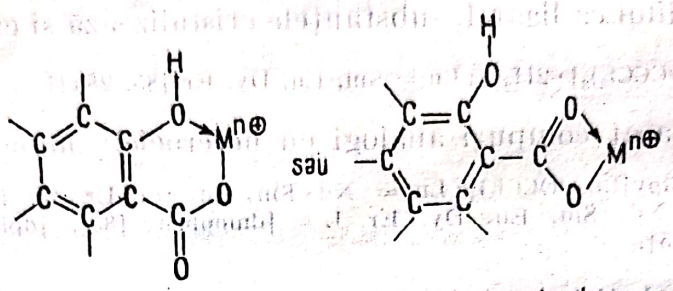
8.10.4. HIDROXI-ACIZI

Dintre hidroxi-acizi cei cu grupa funcţională OH în poziţie α pot închide inele chelatice pentaatomice iar acizii fenolici formează inele cu 6 atomi dacă hidroxilul se află în poziţie *orto*. De fapt există două posibi-

lități de coordinare pentru astfel de acizi, cu sau fără participarea hidroxilului :



anion de α-hidroxi-acid complexat

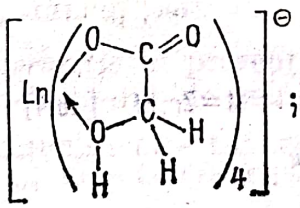


anion de *orto*-hidroxi-acid complexat

În general este preferată structura cu închiderea inelului chelatic penta- respectiv hexaatomic.

Cîteva date comparative privitoare la complexarea acestor acizi se dau în lucrările [424, 1879].

8.10.4.1. Acidul glicolic. Complecşi înalt coordinaţi pe care-i formează acest acid sînt cei ai lantanidelor pentru care s-au calculat entalpii şi entropii de formare [605], considerînd închiderea unor inele chelatice în care acidul glicolic funcţionează bidentat. Formarea unor tetrakis-chelaţi anionici în soluţie a fost dovedită pentru lantanidele următoare :



; Ln = Ce, Pm, Eu, Tm [1368]

Desigur că astfel de complecşi se formează şi cu alte lantanide (La Ce, Nd, Gd etc.) [1368]. Indiul(III) formează complecşi ale căror constante de stabilitate s-au determinat, coordinîndu-se maximum 4 moli de acid glicolic la un ion de indiu : $[In(OOCCH_2OH)_4]^{\ominus}$ [2938].

În stare cristalină se cunosc două serii de dihidraţi ai glicolaţilor de lantanide :

$[Ln(RH)(R)(H_2O)] \cdot H_2O$: R = OCH_2COO, Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu [1180],

în care octacoordinanţa lantanidului este cea dodecaedrică deformată, şi $Ln(HO-CH_2-COO)_3 2H_2O$: Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu [1181] care conţine două specii ionice, ambele cu lantanid octacoordinat dodecaedric :

$[Ln(HO-CH_2-COO)_2(H_2O)_4]^{\ominus}$ şi $[Ln(HO-CH_2-COO)_4]^{\ominus}$

acești complecși fiind legați între ei prin legături de hidrogen [1181].

Printre numeroșii glicolați bazici de toriu s-a semnalat și existența unui dihidrat al tetraglicolatului neutru : $Th(OOCCH_2OH)_4 \cdot 2H_2O$ [1549].

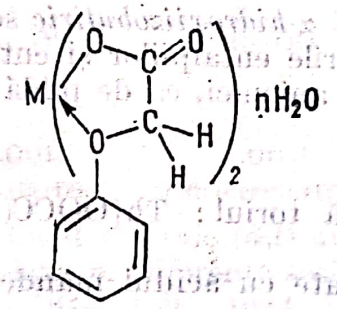
Glicolatul de uranil cristalizează fără apă [718] probabil fiindcă hidroxilul alcoolic o înlocuiește și coordinîndu-se prin atomul de oxigen, completează la 6 atomii ligandului din planul ecuatorial într-o structură polimeră :

$[UO_2(\mu\text{-}OOCCH_2OH)_2]_n$.

Eterul acidului glicolic, acidul oxidiacetic (O.D.A.), formează o sare de calciu hexahidratată, $Ca[O(CH_2—COO)_2] \cdot 6H_2O$ [3042], care conține calciul octacoordinat cu 3 O din anionul acidului O.D.A. și cu 5 O din H_2O [3042].

Fenil-eterul acidului glicolic sau *acidul fenoxiacetic* formează complecși cu numeroase elemente, în special lantanidele [1690].

S-au izolat și caracterizat compușii



M = Sc, Y; n = 0 [1690]

M = Y, ; n = $3\frac{1}{2}$ [2401]

M = La, Pr, Sm, Eu, Gd, Tb
n = 2 [1690]

M = La ; n = $2\frac{1}{2}$ [2401]

M = Pr ; n = $1\frac{1}{2}$ [2401]

M = Nd ; n = $2\frac{1}{2}$ [1690, 2401]

M = Dy, Ho, Er, Lu; n = 3 [1690]

M = Tm ; n = 3 [2401]

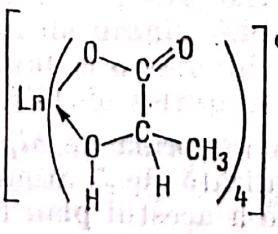
Pe lîngă unele săruri bazice de ceriu(III) și uraniu(IV) s-a obținut și tetrafenoxiacetatul de toriu :

$Th[OOCCH_2OC_6H_5]_4$ [1690].

Orto-tolil-eterul acidului glicolic cunoaște săruri ale unor elemente alcalino-teroase în care octacoordinanța nu este exclusă

$M[OOCCH_2OC_6H_4CH_3]_2 \cdot nH_2O$: M = Ca, n = 3 și M = Sr, n = 4 [1004], M = Ba n = 4 [2190]

8.10.4.2. Acidul lactic. Formarea în soluție a unor complecși cu acidul lactic a fost urmărită cu mai mulți cationi. Tetrakis-anioni se formează cu lantanidele, de pildă :



; Ln = Ce, Pm, Eu [1368]
; Ln = La [3077]

Pentru asemenea complecşi s-au determinat entalpii şi entropii de formare [605]. Zirconiul complexează de asemenea acidul lactic [2413].

Lactatul de uranil cristalizează fără apă : $UO_2(OOC-CHOH-CH_3)_2$ [718, 2122], semn că hidroxilul alcoolic este implicat şi el în coordinarea uranilului, realizîndu-se astfel o structură polimeră pentru care pledează şi solubilitatea redusă a compusului :

$$\{:::UO_2[\mu\text{-}OOCCH(CH_3)OH]_2\}_n.$$

8.10.4.3. Alţi acizi-alcooli. Ca şi acizii glicolic şi lactic, se comportă faţă de ionul de uranil şi unii acizi-alcooli superiori care separă săruri fără apă de cristalizare de formulă generală :

$$[:::UO_2(\mu\text{-}OOCROH)_2]_n.$$

Astfel de acizi sînt :

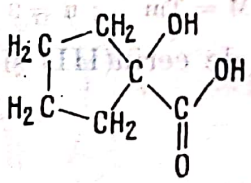
acidul α-hidroxibutiric $HOOCCH(OH)C_2H_5$ [2122],
acidul β-hidroxibutiric : $HOOCCH_2CH(OH)CH_3$ [2122[,
acidul fenilglicolic (mandelic) : $HOOCCH(OH)C_6H_5$ [2124] şi
acidul α-fenil-β-hidroxipropionic : $HOOCCH(C_6H_5)CH_2OH$ [2124].

Complecşi ai lantanidelor cu *acidul α-hidroxiizobutiric* se formează în soluţie aşa cum rezultă din determinările entalpiilor şi entropiilor de reacţie [605] decelîndu-se tetrakis-chelaţi anionici, ca de pildă :

$$\{M[OOCC(CH_3)_2OH]_4\}^{\ominus} : M = Y, Tm \text{ [1368]}.$$

Un tetrakis-chelat neutru formează toriul : $Th[OOCC(CH_3)_2OH]_4$ [1368].

Lantanidele au fost şi ele complexate cu acidul mandelic [2389]. Acidul 1-hidroxi-ciclopentan-carboxilic



[2390]

a fost folosit de asemenea pentru complexarea lantanidelor în soluţie.

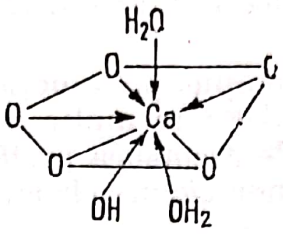
8.10.5. HIDROXI-ACIZI DI- ŞI POLICARBOXILICI

Acidul malic. Structura malatului de calciu dihidratat a fost determinată :

$$[Ca(OOC-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_2COO)2H_2O]_n \quad [403]$$

găsindu-se coordinanţa 8 pentru calciu în formă de *bipiramidă pentagonală+1.* Această coordinanţă este realizată de 5 atomi de oxigen carboxilici în planul ecuatorial ; de o parte a acestui plan este coordinată o

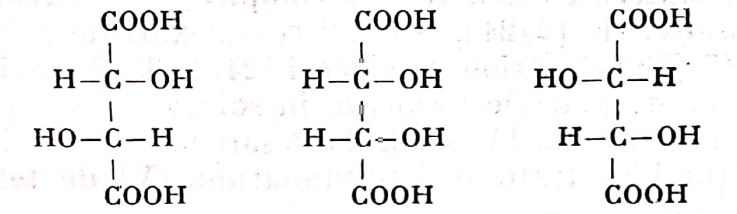
moleculă de apă, iar de cealaltă parte cea de-a doua moleculă de apă și un hidroxil al anionului, schițat astfel :



dar se pare că geometria de coordinare se apropie de un dodecaedru de simetrie S_4.

Studii preparative au fost întreprinse pentru formarea de complecși cu lantanul [426], iar în soluție s-a studiat complexarea cu zirconiul [2395, 2413]. S-au obținut și un număr de săruri bazice ale toriului cu acid malic [3327, 3328], cu apă de cristalizare dar numerele de coordinație nu sînt evidente în astfel de compuși.

Acizii tartrici. Cele trei forme moleculare stereoizomere în care poate apărea acidul tartric :



cît și amestecul racemic (*d*,*l*) au fost studiați în ce privește comportarea lor la complexare. Diferențe sesizabile au fost tratate în mai multe lucrări, ca de pildă [844, 1594, 1644, 1877, 1878, 2958].

Lucrările (în special cele mai vechi) care nu precizează natura acidului tartric, probabil au fost elaborate cu acidul *d*(+)tartric.

Determinări de structură care au dus la stabilirea coordinanței 8, au fost făcute asupra tartratului de calciu și a celui de stronțiu :

$Ca(C_4H_4O_6)\cdot 4H_2O$ [61] și $Sr(C_4H_4O_6)\cdot 3H_2O$ [61].

Octacoordinanța acestor cationi este rezultatul comportării tartratului ca agent chelatic.

Fiind polifuncționali, acizii tartrici se pot coordina în multe feluri la ionii metalici. Unele lucrări s-au ocupat cu stabilirea constantelor de stabilitate și compararea valorilor acestora în funcție de stereoizomerul folosit. Astfel de studii privesc complecșii cu lantanul [1878, 3251], ceriul [1878, 2424], prometiul [1878] europiul [1877, 1881], terbiul [1877], tuliul [1878], itriul [1878] sau zirconiul [1644].

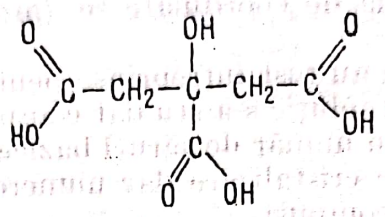
Lucrări preparative care tratează în special despre tartrații bazici de toriu, sînt [294, 433, 434, 637, 1229, 2424, 3330]. Bis-tartrații neutri de toriu [2397] și de uraniu dihidratat [1805] au fost semnalați în literatură. S-a preparat și o sare mixtă, și anume dihidratul dioxalato-ditartrato-uranatului(IV) de tetrapotasiu :

$K_4[U(C_4H_4O_6)_2(C_2O_4)_2]\cdot 3H_2O$ [1193]

în care uraniul este aparent octacoordinat.

Acidul tartric a fost complexat la zirconiu [2424] care formează şi săruri complexe [1875]. Cationii trivalenţi [3323] ca şi tetraperoxo-wolframatul [465] formează complecşi cu acidul tartric, ca şi multe alte metale.

Acidul citric. Fiind un compus polifuncţional, acidul citric se poate comporta la coordinarea metalelor în multe feluri. Participarea hidroxilului alături de carboxil este de asemenea posibilă întrucît există condiţii sterice favorabile închiderii unor cicluri chelatice :



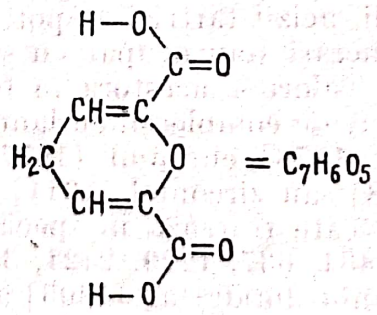
Lucrări sistematice privitoare la complecşi octacoordinaţi cu acidul citric lipsesc. Un articol de sinteză trece în revistă complecşii hidroxiacizilor, printre care şi cu acidul citric [2424]. Studiul complexării în soluţie este întreprins pentru $Ca^{2\oplus}$ [1305], cationi trivalenţi [2424, 3323]. Acidul citric şi acidul etilen-diamino-tetraacetic formează în soluţie un complex mixt cu zirconiul [1429] iar cu uraniul(IV) s-a izolat o sare mixtă cu acidul oxalic, şi anume trihidratul bis-citrato-oxalato-uranatului(IV) de tetrapotasiu

$$K_4[U(C_6H_5O_7)_2(C_2O_4)] \cdot 3H_2O \quad [1193]$$

Polihidroxi-acizi policarboxilici. Dintre aceştia s-au semnalat complecşi de zirconiu cu acidul trihidroxi-glutaric, $HOOC-(CHOH)_3-COOH$, şi cu acidul mucic, $HOOC-(CHOH)_4-COOH$ [1644].

Se cunosc cîteva săruri cu acizi di- şi policarboxilici care sînt şi compuşi heterociclici cu oxigen (eteri sau esteri intramoleculari).

Astfel *acidul 4-H-piran-2,6-dicarboxilic* :

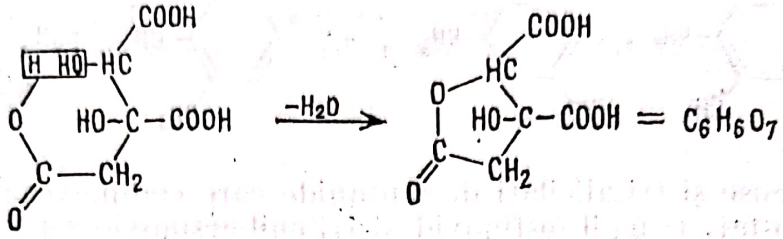


$= C_7H_6O_5$

formează o sare de calciu trihidratată $Ca(C_7H_4O_5)3H_2O$ [2238], cu calciu octacoordinat.

Lactona acidului (—)hidroxi-citric, *acidul cis-garcinic* formează o sare de calciu tetrahidratată : $CaC_6H_4O_7.4H_2O$ [1113], în care calciul este

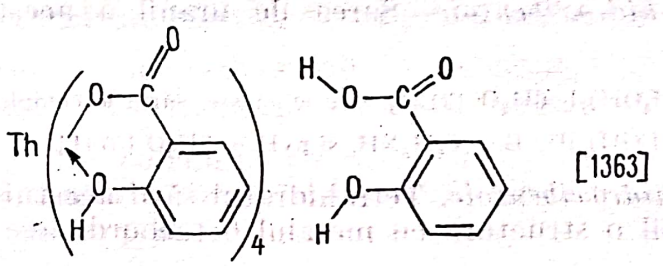
octacoordinat antiprismatic-pătratic, şi o faţă a poliedrului este comună cu un alt ion de calciu.



Acidul hidroxicitric Acidul garcinic

8.10.6. ACIZI FENOLICI

Acidul salicilic. Complexarea acidului salicilic s-a urmărit în cazul cîtorva metale [3323]. S-a izolat un aduct cu un mol de acid salicilic la tetrasalicilatul de toriu



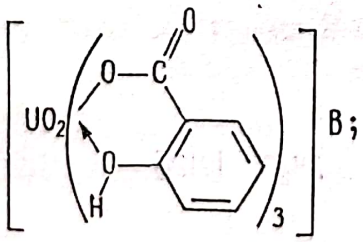
în care octacoordinanţa toriului ar putea fi depăşită.

S-a semnalat existenţa unui tetrasalicilat de zirconiu [2395].

Numeroşi complecşi se cunosc de la salicilatul de uranil:

$UO_2[OOCC_6H_4OH]_2 \cdot nH_2O$: n = 2 [720], 5 [2515], 9 [2124], se cunoaşte şi sub forma unui aduct cu doi moli de piridină : $[py]_2UO_2[OOCC_6H_4OH]_2$ [209].

Anionul complex trisalicilato-uranilic s-a izolat sub formă de numeroase săruri, cum sînt :



B = H [209]

B = K [209, 1232, 1856, 2934, 3329]

B = K cu 9 sau $13H_2O$ [3141]

B = NH_4 [209, 1232, 1856, 2934, 3329]

B = NH_4 cu 9 sau $13H_2O$ [3141]

B = CH_3NH_3 [209, 1232, 1856, 2934, 3329]

B = CH_3NH_3 cu $5H_2O$ [3141]

B = $C_6H_5NH_3$ [209]

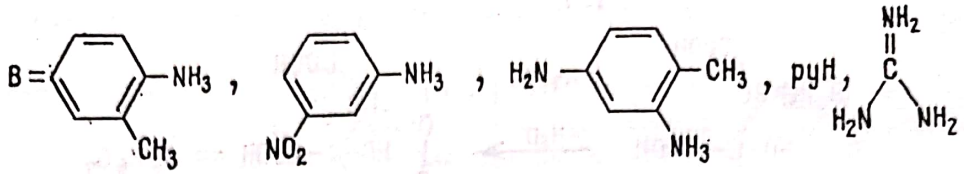
B = $(C_2H_5)_3NH$ [1232, 1856, 2934, 3141, 3329]

B = Ba/2 [1232, 1856, 2934, 3329]

B = Ba/2 cu 10 sau $14H_2O$ [3141]

Scanned with OKEN Scanner

dar B poate fi şi un cation mai complicat [1232, 1856, 2934, 3141, 3329]:



Se cunosc şi trisalicilaţi de lantanide care complexează cîte 2 moli de tributilfosfat, trifenil-fosfinoxid şi trifenil-arsinoxid cu lantanide probabil octacoordinate:

$[HOC_6H_4COO]_3Ln[OER_3]_2$: E = P, R = *n*-C_4H_9O, C_6H_5 [1434] şi E = As, R = C_6H_5 [1434].

Eterul metilic al acidului salicilic formează un tetrakis-chelat cu toriul: $Th[OOCC_6H_4OCH_3]_4$ [1363].

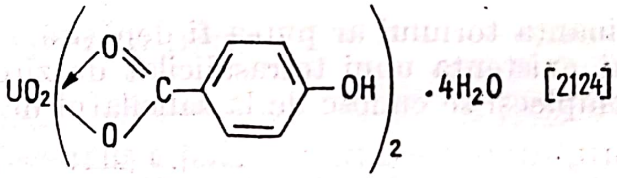
Alţi acizi fenolici. Dintre acizii fenolici s-au mai semnalat complecşi cu următorii acizi.

Acidul m-*hidroxibenzoic*. Sarea de uranil a acestui acid este un hexahidrat:

$[UO_2(OOCC_6H_4OH)_2] \cdot 6H_2O$ [2124] care cunoaşte sărurile complexe următoare:

$[UO_2(OOCC_6H_4OH)_3]B$: B = $C_6H_5NH_3$ şi pyH + $7H_2O$ [3141].

Acidul p-*hidroxibenzoic*. Tetrahidratul sării acestui acid cu uranilul (II) are probabil o structură cu metalul octacoordinat:

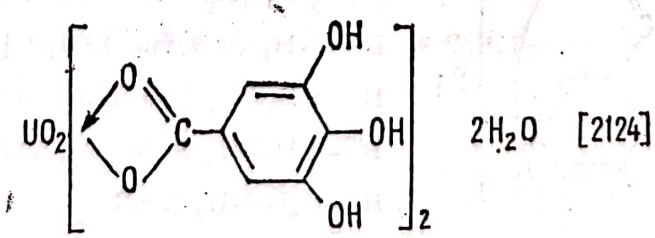


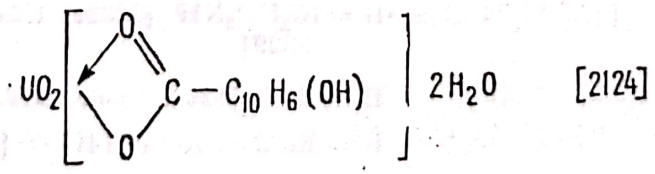
Tris-chelaţi uranilici cunoscuţi sînt următorii:

$[UO_2(OOC_6H_4OH)_3]B$: B = $NH_4 + 3H_2O$, $C_6H_5NH_3 + 3H_2O$; *o*-$H_3NC_6H_4CH_3 + 3H_2O$; [pyH] + $4H_2O$, piperidiniu + $3H_2O$ [3141].

Eterul metilic al acestui acid, *acidul anisic*, formează şi el o sare de uranil $[UO_2(OOCC_6H_4OCH_3)_2]_n$ [2122, 2124].

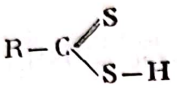
Săruri de uranil dihidratate formează *acidul galic* şi *acidul naftol-orto-carbonic*:





8.10.7. ACIZI ORGANICI CE CONȚIN SULF ÎN MOLECULĂ

Acizii ditio-carboxilici. Se cunosc săruri metalice cu acizi organici în care cei doi atomi de oxigen ai grupei carboxil sînt înlocuiți



cu sulf în structuri octacoordinate.

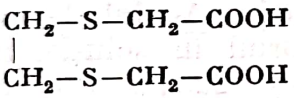
Pînă în prezent s-au sintetizat și caracterizat ca tetrakis-chelați dodecaedrici următorii ditiocarboxilați:

$M[SSCR]_4$: R = CH_3, M = V [922, 1030]; R = C_6H_5, M = V [362, 1030, 2349], Ti, Mo [2349]; R = *o*-, *m*-, *p*-$H_3CC_6H_4$, M = V [1030], R = $C_6H_5CH_2$, M = V [1030, 2349], Ti, Mo [2349]; R = *p*-$CH_3OC_6H_4$, M = Ti, V, Mo [2349]

Acizi de tip complexonic. Liganzii organici mai pot conține sulful fie ca tiol sau tioeter, fie ca grupă sulfonică:

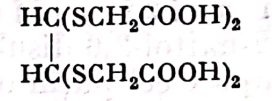
$HS-R-COOH$	$R'-S-R-COOH$	$R-SO_3H$
acid tiol-carboxilic	acid tioeter-carboxilic	acid sulfonic

Analog acizilor poliamino-policarboxilici de tip complexonic, s-au sintetizat și s-au studiat proprietăți de complexare a unor acizi politioeter-policarboxilici, ca de pildă:



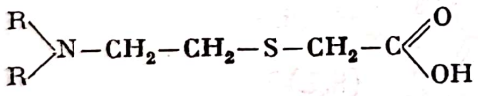
acidul etilen-1,2-bis-tioacetic [2597]

și

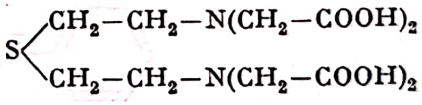


acidul etilen-1,1,2,2-tetrakis-tioacetic [2598]

S-au obținut și acizi tioeter-amino-carboxilici ca de pildă



acidul β-dialchil-amino-etil-tioacetic [2172]

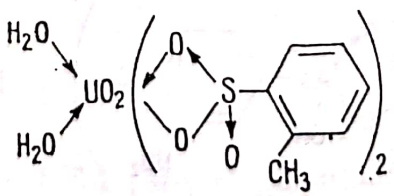


,,DSTA''

acidul β,β′-diamino-dietil sulfură-N,N,N′N′-tetraacetic [2824]

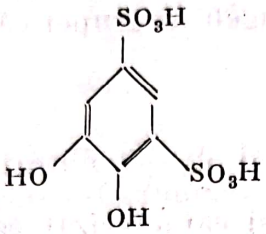
Complecși înalt coordinați nu s-au studiat cu acești complexoni. Cu DSTA s-au identificat complecși 1 : 1 cu $Ce^{3\oplus}$, $UO_2^{2\oplus}$, $Pb^{2\oplus}$, $Y^{3\oplus}$ [2824].

Acizi sulfonici. *Acidul o-toluensulfonic* formează o sare de uranil dihidratată în care este posibilă coordinanța 6+2 pentru cation:



[2121]

Acizii sulfonici mai complicați s-au studiat numai în soluție în ce privește complexarea. Astfel acidul 4,5-dihidroxibenzen-disulfonic-1,3 (TIRON) formează cu Th complecși cu N.C. = 8 sau mai mare

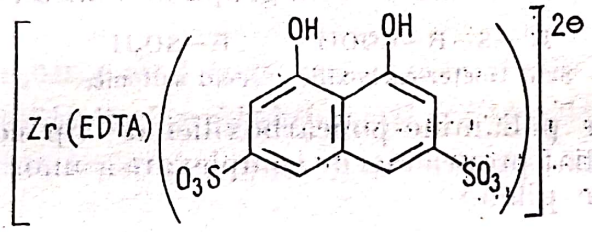


; acid pirocatechin-disulfonic ($PDSH_2$) [2130]

Acest acid formează un tris-chelat cu zirconiul $[Zr(PDS)_3]^{2\ominus}$ [1428] și o sare bazică $[Zr(PDS)_2(OH)_2]_n$ (?) [1428].

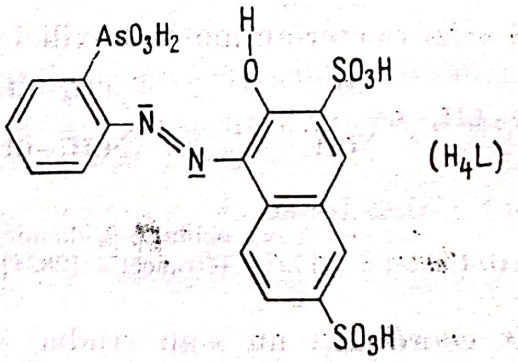
De asemenea s-au identificat complecși micști cu acidul etilen-diamino-tetraacetic (H_4EDTA) cum sînt: $[M(EDTA)(PDS)]^{2\ominus}$: M = Zr [1429], Th [543].

Un anion complex formează zirconiul și cu 1,8-dihidroxi-naftalin-disulfonatul-3,6 de sodiu și cu EDTA:



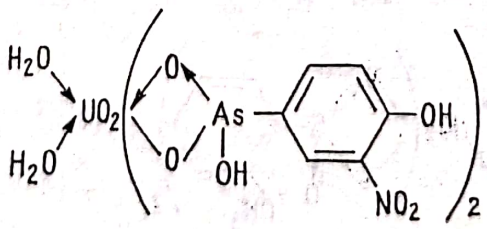
[1429]

Alți acizi sulfonici și arsonici. Acidul 1-(*o*-arsono-fenil-azo)-2-naftol-3,6-disulfonic complexează toriul în soluție, formînd un bis-complex cel puțin octacoordinat: $Th(H_2L)_2$ [2237].

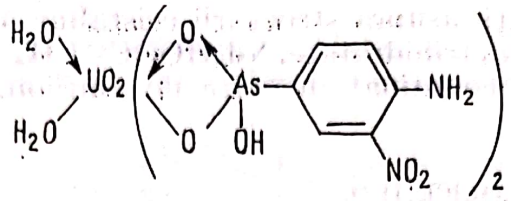


(H_4L)

Săruri ale acizilor arsonici s-au izolat ca dihidrați de la cationul de uranil, probabil octacoordinat. Așa sînt *p*-hidroxi-*m*-nitrofenil-arsonatul și *m*-nitro-arsanilatul



[2515]



[2515]

Se cunosc şi alte săruri similare.

8.10.8. AMINO-ACIZI

Practic toate clasele de amino-acizi generează complecşi metalici: acizii monoamino-monocarboxilici, acizii monoamino-policarboxilici şi acizii poliamino-policarboxilici în special din seria alifatică. Acizii amino-policarboxilici sînt folosiţi ca agenţi de complexare a ionilor metalici, de unde şi numele lor generic de *complexoni*.

8.10.8.1. Amino-acizi alifatici. Pînă în prezent se cunosc numeroşi complecşi cu diverse tipuri de amino-acizi alifatici în special de tip complexonic.

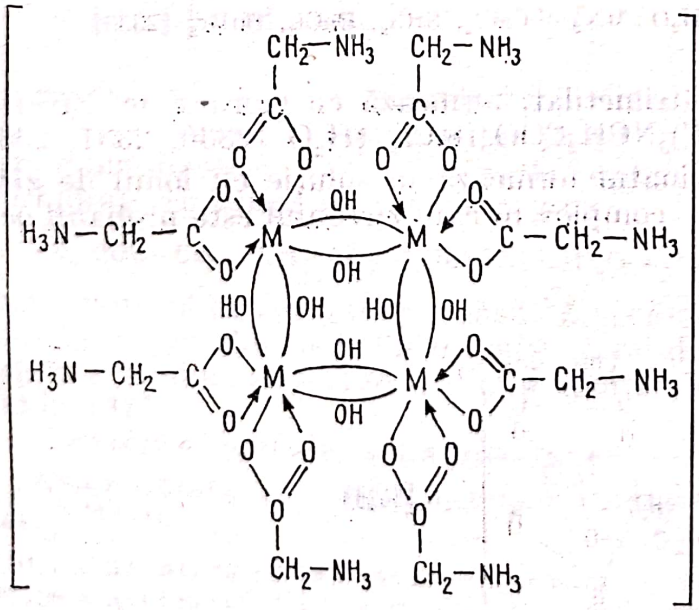
Acizi monoamino-monocarboxilici. Acidul *amino-acetic*, *glicocolul* sau *glicina* formează cu unele halogenuri alcalino-pămîntoase aducţi, ca de pildă:

$[H_2NCH_2COOH]_2MX_2.nH_2O$: M = Ca, X = Cl, n = 4 [2330, 2332], 3 [2330], X = Br, n = 4 [2330]; M = Sr, X = Cl, Br, n = 3 [2330]

$[H_2NCH_2COOH]_3CaCl_2$ [2332]

În soluţie comportarea glicocolului la complexare s-a urmărit cu zirconiu [2244].

În stare solidă s-au izolat săruri de „zirconil" şi de „hafnil" cu cationi tetrameri în care apa coordinată este înlocuită cu glicocol:



$X_8\,12\,H_2O$; M = Zr, Hf; X = Cl, Br, NO_3 [2243]

formula de compoziţie fiind $[M(OH)_2(OOC-CH_2-NH_3)_2]X_2.3H_2O$.

S-au făcut investigaţii asupra structurii cristaline a „triglicinatului acid" al triclorurii de neodim trihidratate, $Nd(HOOC—CH_2—NH_2)_3Cl_3.3H_2O$ [265], care este probabil coordinat în stare de amfiion, deci, formulat corespunzător, ar fi :

$[Nd(OOC—CH_2—NH_3)_3(H_2O)_2]Cl_3.H_2O.$

Structura este descrisă a consta din lanţuri polimere cationice cu 6 atomi de oxigen din amino-acid şi 2 atomi de oxigen din $2H_2O$ asigurîndu-se octacoordinanţa la generatorul de complex [265].

Acidul α-amino-propionic, *alanina*, cunoaşte aducţi ca :

$[H_2N(CH_3)CHCOOH]_2CaCl_2.3H_2O$ [2330]

$[H_2N(CH_3)CHCOOH]_nGeCl_4$: n = 4 şi 6 [258]

$[H_2N(CH_3)CHCOOH]_4SnX_4$: X = Cl, Br [958]

Acidul β-amino-propionic, *β-alanina*, formează cu tetraclorura de germaniu aducţi similari :

$(H_2NCH_2CH_2COOH)_nGeCl_4$: n = 4 şi 6 [258].

N-Metil-glicina, *sarcosina*, formează aducţi cu următoarele halogenuri :

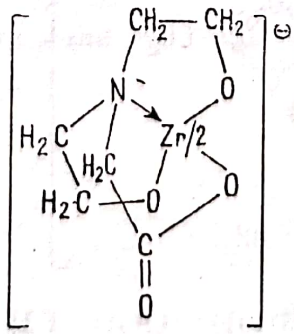
$[H_3CNHCH_2COOH]_4MX.4H_2O$: MX = KBr, KI, RbBr [2333]

$[H_3CNHCH_2COOH]_3CaCl_2$: [2333]

$[H_3CNHCH_2COOH]MX_2.4H_2O$: MX_2 = $CaCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$, $BaBr_2$ [2333]

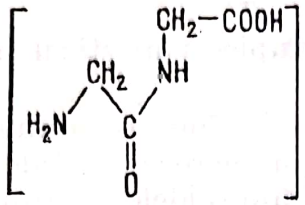
Betaina, glicocolul-N-trimetilat, formează cu clorura de bariu un aduct tetrahidratat : $[(H_3C)_3NCH_2COO]BaCl_2.4H_2O$ [2330, 2331, 2332].

N,N-Dihidroxietil-glicinatul formează în soluţie cu ionul de zirconiu un complex cu 2 anioni, complex în care zirconiul este probabil octacoordinat :

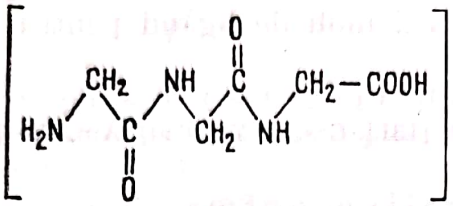


[1428]

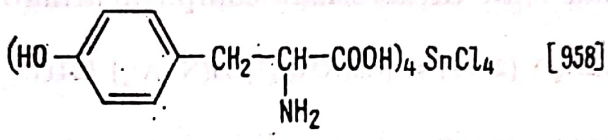
Dipeptida şi tripeptida glicocolului dau aducţi cu clorura de calciu iar *tirosina, p-hidroxi-β-fenil-alanina*, cu tetraclorura de staniu :



$CaCl_2$ [2332]



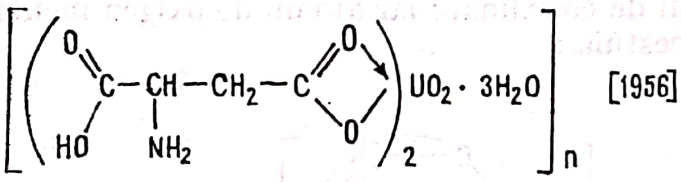
$CaCl_2 \cdot 3H_2O$ [2332]



$SnCl_4$ [958]

În toţi aceşti compuşi este de aşteptat să găsim numere de coordinaţie mari. Pînă acum nu dispunem de determinări de structură la asemenea aducţi.

Acizi monoamino-pol carboxilici. *Acidul asparagic, amino-succinic*, formează o sare acidă de uranil trihidratată, greu solubilă, probabil un polimer (amfiionic) :



[1956]

Acidul iminodiacetic complexează zirconiul în soluţie [2244] sau cu lantanidele formează complecşi micşti (împreună cu acidul N-hidroxietilen-imino-diacetic) [2994]. Sarea de neodim a acestui acid sub formă de diclorhidrat cristalizat cu 7 moli de apă

$$Nd_2(OOC-CH_2-NH-CH_2-COO)_3 2HCl.7H_2O \quad [37]$$

a fost analizată structural. S-a găsit că neodimul este octacoordinat cu 6 atomi de oxigen din carboxil şi 2 alţi atomi din O din apă. Protonii sînt fixaţi la atomii de azot care trec în proporţie de două treimi în cationi de amoniu [37].

Derivaţi ai acidului iminodiacetic cu formula :

$RN(CH_2COOH)_2$: R = CH_3, C_2H_5, CH_2COOH, CH_2CH_2OH, $CH_2CH(OH)CH_3$, $(CH_2)_3OH$, $(CH_2)_4OH$ [1442],

au fost studiaţi în ce priveşte complexarea la crom. Din date spectrofotometrice s-a constatat că se depăşeşte coordinanţa 6 la metal ajungîndu-se la N.C. = 7 şi chiar 8. Legătura cu carboxilul slăbeşte pe măsură ce creşte N.C. [1442].

N-Hidroxietil-imino-diacetatul formează un bis-chelat cu zirconiul :

$[(OOCCH_2)_2N(CH_2CH_2O)]_2Zr$ [1428],

iar cu lantanidele s-au pus în evidenţă complecşi micşti cu anionul iminodiacetat [2994].

Acidul nitrilo-triacetic care poate funcţiona maximum tetradentat : $N(CH_2—COOH)_3$, $NTAH_3$ complexează numeroase metale cu numere de coordinaţie mari, în special 8. În soluţie lantanidele şi actinidele trivalente formează complecşi anionici cu 2 moli de ligand pentru care se cunosc constantele de stabilitate :

$[M(NTA)_2]^{3\ominus}$: M = Pr, Nd, Sm [131], Ce-Lu, Y [2040], Am, Cm [46, 47, 878] Ce, Cf [46, 47].

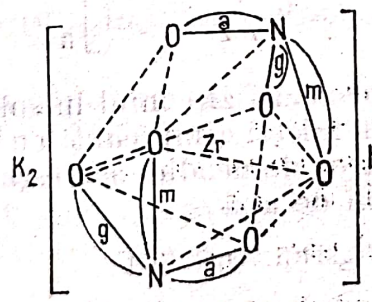
În stare solidă s-au caracterizat compuşii următori :

$Na_3[La(NTA)_3].2H_2O$ [2577] şi $[Co(NH_3)_6][La(NTA)_2]$ [241].

În sarea de hexaammin-cobalt(III) lantanul este octacoordinat [241]. Trihidratul nitrilotriacetatului de neodim conţine generatorul de complex cu coordinanţa 9 : $Nd(OOC—CH_2)_3N.3H_2O$ [266].

Bis-[nitrilo-triacetato]-zirconatul, $[Zr(NTA)_2]^{2\ominus}$ [1429, 2244], a fost studiat de asemenea în soluţie ca şi complexul analog de hafniu [1429].

Sarea de potasiu a acestui anion complex [1341, 1346, 1717] a fost studiată în detaliu. S-a găsit că atomii de azot ocupă două vîrfuri *A* opuse ale dodecaedrului de coordinare iar atomii de oxigen închid cîte o muchie *a*, *m* şi *g* ale acestuia :



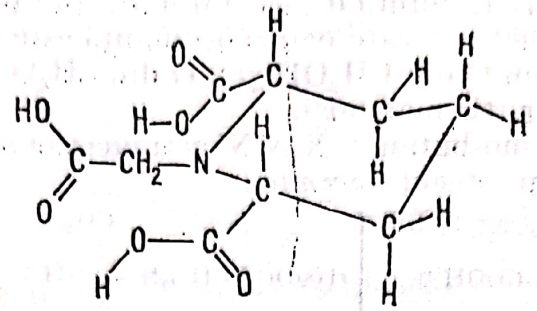
cînd simetria scade de la D_{2d} la C_2.

Monohidratul sării analoage a hafniului este izomorf cu complexul de zirconiu [1343].

Omologi ai acidului nitrilotriacetic şi anume acizii nitrilodiacetic-β-propionic, nitrilodiacetic-γ-butiric şi nitrilodiacetic-δ-valerianic au fost studiaţi în soluţie cu ioni trivalenţi de actinide şi de ceriu [46, 47].

$M^{III}[(OOC—CH_2)_2N—(CH_2)_n—COO]_2^{3\ominus}$: M^{III} = Ce, Am, Cm, Cf, n = 2, 3, 4

Un acid heterociclic structural înrudit cu acidul nitrilotriacetic este *acidul 2,6-dicarboxipiperidin-N-acetic* :

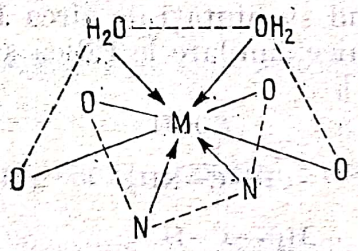


care formează complecşi 1: 1 şi 1 : 2 cu lantanidele de o stabilitate excepţională. S-au calculat constantele complecşilor tuturor lantanidelor (exceptînd Pm) şi itriului [2993].

Acizi di- şi triamino-policarboxilici. *Acidul etilendiamin-tetraacetic* (*EDTA*H_4). Acest acid poate funcţiona cel mult hexadentat

$CH_2-N(CH_2-COOH)_2$
|
$CH_2-N(CH_2-COOH)_2$ H_4L

astfel că octacoordinanţa este completată de regulă cu molecule de apă. Modul în care anturează un cation metalic este următorul : cei doi atomi de azot se plasează în două puncte *A* adiacente dintr-un dodecaedru iar



4 atomi de oxigen carboxilici ocupă vîrfurile *B* din acesta iar doi liganzi H_2O ocupă cele două vîrfuri *A* rămase din dodecaedru. Această structură o prezintă sărurile complexe ale lantanidelor următoare :

$M[LnL(H_2O)_2].\ 6H_2O$: Ln = Tb – Lu, M = Na, K, NH_4 [1332, 1335].

Lantanidele mai uşoare pot coordina 3 sau chiar $4H_2O$ aşa că în total manifestă N.C. = 9 sau 10 [1335]. Toriul şi uraniul(IV) formează complecşi neutri dihidrataţi, probabil octacoordinaţi în mod asemănător : $ML(H_2O)_2$ M = Th [429], U [429, 905].

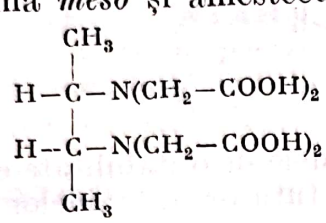
Este interesant de remarcat că ionii metalelor din seria 3*d* sînt coordinaţi cu anionul acidului etilendiamino-tetraacetic la fel ca şi în structurile octacoordinate cu diferenţa că în loc de $2H_2O$ se coordinează una singură pe axa C_2 [1340, 2477].

În soluţie s-a studiat complexarea acestui ligand cu zirconiul [2244]. Acest cation generează numeroşi complecşi micşti cu tiron, acetil-acetonă, acid citric etc. şi EDTA [1429].

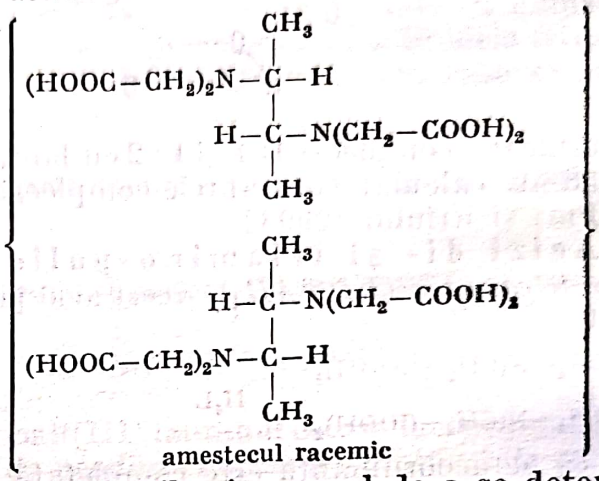
Privitor la posibilităţile de izomerie legate de coordinarea acidului etilendiamino-tetraacetic tratează lucrările [2599, 2758].

Alți amino-acizi de tip complexonic. Foarte asemănător cu EDTA, față de lantanide, se comportă la coordinare acidul hidroxi-etilen-diamino-triacetic [HED3A], H_3L, formînd săruri dihidratate de tipul $LnL.2H_2O$: Ln = La, Ce, Pr [1992], în care octacoordinanța este dată de 2 N, 3O din trei grupe carboxil, un O din CH_2OH și 2 O din $2H_2O$. Celelalte lantanide au numere de coordinație mai mici.

Acizii 2,3-diamino-butan-N,N,N'N'-tetraacetici stereoizomeri și anume forma *meso* și amestecul *racemic*:



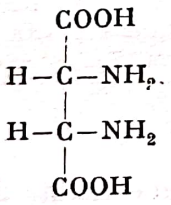
forma meso



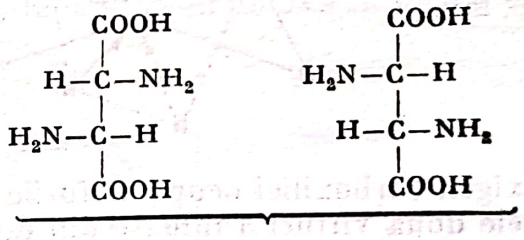
amestecul racemic

au fost utilizați pentru complexarea ionilor în scopul de a se determina influența configurației stereoizomerilor asupra stabilității relative [857, 1502, 1858]. S-a găsit că amestecul racemic complexează mai puternic decît forma meso, rezultînd stabilități de circa 100 ori mai mari.

Probleme stereochimice similare le ridică și diastereoizomerii *acidului diamino-succinic* [425],

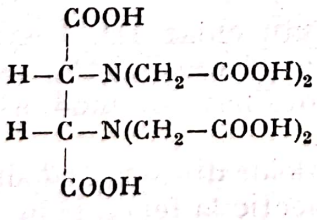


forma meso

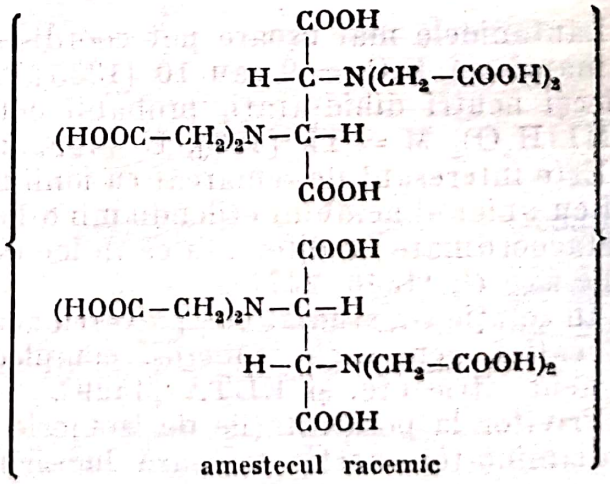


amestecul racemic

ca și acizii tetraacetici corespunzători



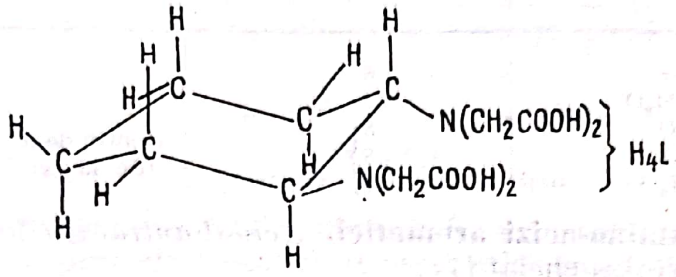
meso



amestecul racemic

Factori stereochimici fac ca astfel de complexoni să dea complecşi mai puţin stabili decît EDTA de pildă [2364] (cel puţin pentru ionii seriei 3*d*).

Acidul trans-1,2-diamino-ciclohexan-N,N,N',N'-tetraacetic a fost utilizat într-un studiu comparativ al stabilităţii complecşilor cu lantanidele



şi cu actinidele omoloage [228]. În general formează complecşi mai stabili decît EDTA. Complexul neutru cu toriul este dihidratat, probabil pentru a se completa coordinanţa dodecaedrică la ionul central :

$Th(L).2H_2O$ [2731].

Cationii seriei 3*d*, formînd chelaţi cu acest ligand, ca şi cu EDTA, depăşesc coordinanţa 6 prin faptul că se coordinează la ionul generator de complex încă o moleculă de apă rezultînd heptacoordinanţa derivată de la dodecaedru cum este cazul în sarea de calciu a complexului de fier(III) :

$Ca[Fe(L)(H_2O)]_2.8H_2O$ [652, 1331].

Un alt acid din această serie este *acidul dietilen-triamino-pentaacetic* octadentat

$HOOC-CH_2-N[CH_2-CH_2-N(CH_2-COOH)_2]_2$; (H_5L)

care formează complecşi deosebit de stabili cu ionii ce dispun de numere de coordinaţie mari. Cu toriul, de pildă se formează complexul anionic cel mai stabil :

$[ThL]^{\ominus}$ [359, 2046, 2999]

complex ce trece cu uşurinţă într-un hidroxo-complex cu toriul nonacoordinat (probabil)

$[Th(L)(OH)]^{2\ominus}$ [359].

Complecşi anionici cu ligandul octadentat formează şi ceriul şi zirconiul :

$[M(L)]^{\ominus}$: M = Ce [67], Zr [1428].

Acest ligand poate coordina şi ioni metalici din seria 3*d* cu 8 atom donori. Determinări de structură pentru săruri complexe ale fierului(III) au dus la următoarele numere de coordinaţie pentru fier [1254] (tabelul 33).

TABELUL 33

Schimbarea coordinanței la fierul(III) complexat cu acidul dietilen-triamino-pentaacetic în diverse săruri

Sarea complexă	N.C. la Fe	Observații
$H_2[FeL]\cdot 2H_2O$	6	
$NH_4H[FeL]\cdot H_2O$	7	
$Li_2[FeL]\cdot 3H_2O$	8	atomii donori: 3N+5 O (de la cei 5 COOH)
$Na_2[FeL]\cdot H_2O$	8	
$K_2[FeL]\cdot 2{,}5H_2O$	8	

8.10.8.2. Amino-acizi aromatici. *Acidul antranilic* formează o sare de toriu (un tetrakis-chelat?):

$Th[o\text{-}OOCC_6H_4NH_2]_4$ [771],

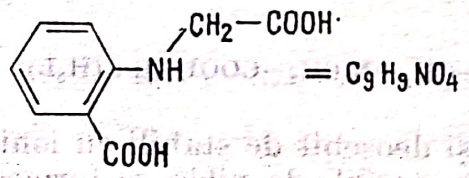
și se poate coordina la cupru(II) în percloratul acestuia în care generatorul de complex este de asemenea octacoordinat:

$Cu[o\text{-}HOOCC_6H_4NH_2]_4(ClO_4)_2$ [1047].

Izomerii acidului aminobenzoic au servit la obținerea unor săruri de uranil [1956, 2492]. Sub forma unor aducți cu dipiridil și cu fenantrolină, s-au obținut sărurile:

$[L]UO_2[o\text{-}, m\text{-}, p\text{-}OOCC_6H_4NH_2]_2$: L = [dipy] [2492], [ophen] [2510] și $[ophen]UO_2(NO_3)[o\text{-}, p\text{-}OOCC_6H_4NH_2]$ [2492].

Derivatul N-acetic al acidului antranilic, acidul *N-carboximetil-antranilic*:

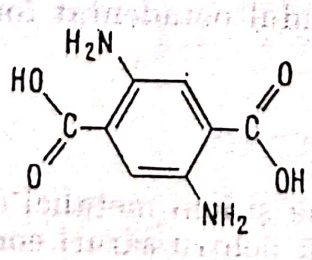


$= C_9H_9NO_4$

formează o sare de uraniu(IV) în care este posibilă octacoordinanța ionului central: $U(C_9H_8NO_4)_4$ [754].

Acidul *N,N-dicarboximetil-antranilic*, sau *antranil-N,N-diacetic* (*ANDA*), a fost studiat privitor la proprietățile de complexare cu unele elemente ce dau ioni octacoordinați cum sînt zirconiul și hafniul sau itriul și lantanul [484].

Acizi poliamino-policarboxilici aromatici sînt tratați într-o lucrare de ansamblu (cu 39 de referințe) printre care și *derivații acidului 2,5-diamino-tereftalic*

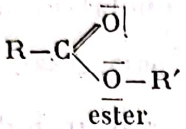


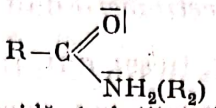
[3047]

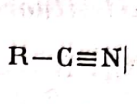
privitor la proprietățile generatoare de chelați.

8.11. DERIVAŢI FUNCŢIONALI AI ACIZILOR CARBOXILICI

În afară de acizii liberi, numeroşi derivaţi funcţionali ai lor dau complecşi metalici. Se cunosc complecşi de la esteri, amide şi nitrili :


ester


amidă (substituită)


nitril

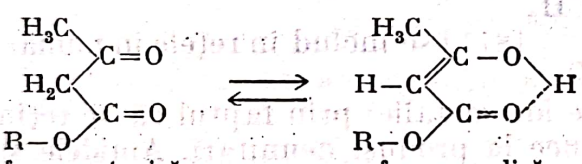
care se pot fixa de generatorii de complex fie prin perechile de electroni neparticipanţi, fie prin electronii π ai legăturilor multiple.

8.11.1. ESTERI

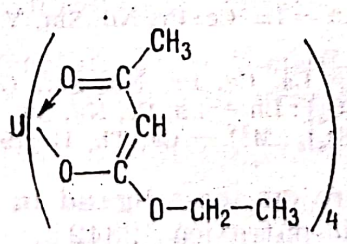
Esterii simpli formează aducţi cu unele halogenuri ale metalelor tetravalente şi octacoordinate cum sînt zirconiul şi toriul. Astfel *benzoatul de metil* cunoaşte un aduct cu tetrabromura de toriu iar *benzoatul de etil* cu tetraclorura de zirconiu :

$ThBr_4[CH_3OOCC_6H_5]_2$ [3269] şi $ZrCl_4[H_5C_2OOCC_6H_5]_2$ [2525].

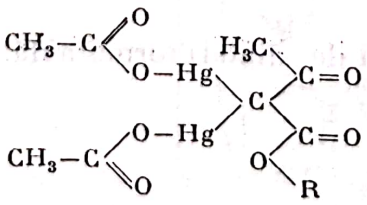
Esterii β-*cetonici*, ca şi β-dicetonele, se prezintă în două forme tautomere. Forma enolică formează chelaţi similari cu inele hexaatomice :


forma cetonică — forma enolică

Chelaţi de acest fel formează cu uşurinţă cuprul(II) sau nichelul(II) [2946, 2950]]. Un chelat octacoordinat se cunoaşte pentru uraniu(IV) :


[1507]

Cu totul altfel reacţionează cu ionii de mercur(II), care elimină atomii de hidrogen dintre grupele carbonil formînd σ-compuşi moleculari :


[2726]

Esterii β-cetonici formează complecşi micşti cu alcoxizii metalici cum sînt cei de titan [2950] sau unele lantanide [2033]:

$(RO)_{3-n}Ln[L]_n$: R=$(H_3C)_2CH$, $(H_3C)_3C$, L=$CH_3COCHCOOCH_3$ şi $CH_3COCHCOOC_2H_5$.

Structura probabilă a acestora este polimeră aşa că se depăşeşte cu siguranţă coordinanţa 6.

Esterii acidului trifluor-acetilacetic dau tetrakis-chelaţi cu uraniul(IV):

$U[F_3CCOCHCOOR]_4$: R = CH_3 [1089], C_2H_5 [1089, 1507, 2645, 2648], *n*-C_4H_9 [1089].

Esterul acidului salicilic, salicilatul de metil, avînd un hidrogen fenolic, poate forma săruri şi aducţi, cum sînt cei derivaţi de la tetraclorura de toriu:

$ThCl_4[CH_3OOCC_6H_4OH]$ [1476], $ThCl_{4-n}[CH_3OOCC_6H_4O]_n$: n = 1, 2, 3 [1476].

Aceste substanţe sînt foarte probabil polimere, astfel că este posibilă coordinanţa 8 sau mai mare la toriu.

8.11.2. AMIDE

Complexarea amidelor la ioni metalici are loc cu uşurinţă prin atomul de oxigen amidic. Amidele nesubstituite ca formamida $H_2N-C(=O)H$ [631] sau acetamida $H_2N-C(=O)CH_3$ [871] se includ în reţele în număr mare (pînă pe la 10 moli la un mol de ion metalic) prin faptul că se reţin prin legături de hidrogen, ceea ce duce la produşi neunitari. Amidele substituite la azot sînt mai potrivite şi mult mai mult studiate în privinţa proprietăţilor complexante. Astfel, *dimetilformamida* s-a putut coordina în număr de 8 moli (respectiv 4) la un ion metalic în următorii compuşi:

$\{Ln[OCHN(CH_3)_2]_8\}(ClO_4)_3$: Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Y [1670, 1673, 2842];

$\{Ln[OCHN(CH_3)_2]_8\}[I]_3$; Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd [2041];
$\{[NO_3]_2Ln[OCHN(CH_3)_2]_4\}[NO_3]$: Ln = La, Pr, Nd, Sm, Y [1671];
$\{M^{IV}[OCHN(CH_3)_2]_8\}_3[Cr(NCS)_6]_4$: M^{IV} = Ce, Th, U [1995].

Geometria de coordinare cu acest ligand în percloraţii lantanidelor este descrisă ca antiprismatic-pătratică [2842].

S-au preparat complecşi cu $SiCl_4$ ai dimetilformamidei care se includ în reţea pînă la 8 moli. La siliciu se coordinează numai doi moli, restul este fixat în reţea prin legături de hidrogen, fără ca să existe un caracter unitar pentru aducţii obţinuţi [28].

Azotatul de uranil coordinează doi moli de dimetilformamidă, probabil în poziţie *trans*-planară:

$[NO_3]_2UO_2[OCHNC(CH_3)_2]_2$*trans* [2833]

Scanned with OKEN Scanner

iar pivalatul de uranil coordinează un singur ligand, dar în soluție benzenică acest aduct este dimer :

$\{[H_3C)_3CCOO]_2UO_2[OCHN(CH_3)_2]\}_2$ [2772].

Difenilformamida se coordinează numai în proporție de 6 moli la percloraţii de lantanide [1673] dar cu tetraclorura și tetrabromura de uraniu formează aducţi cu cîte 4 moli :

$UX_4[OCHN(C_6H_5)_2]_4$ X = Cl, Br [848].

Dimetil-acetamida formează și ea numeroși complecși cu metalele lantanidice și actinidice octacoordinate. Lantanidele ușoare coordinează 8 liganzi iar cele grele 7 sau chiar 6. Percloraţii următori reţin 8 liganzi :

$Ln[H_3CCON(CH_3)_2]_8(ClO_4)_3$: Ln = La, Ce, Pr, Nd [2047].

Următoarele tetrahalogenuri de toriu și de uraniu(IV) formează aducţi cu 4 moli de ligand : $MX_4[H_3CCON(CH_3)_2]_4$: M = Th, X = Cl [172, 173, 2045], M = Th, U, X = Br [169], I [171].

Tiocianatul formează săruri similare : M = Th [172], U [166], care în soluție își pot schimba numărul relativ de liganzi astfel :

$[M(NCS)_n(L)_{8-n}]^{4-n}$: $0 \leqslant n \leqslant 8$, I = H_2O, $CH_3-CO-N(CH_3)_2$, M = Th [173], U [166, 261].

În stare solidă s-au obținut complecși cu număr diferit de moli de dimetilacetamidă în care metalul ar putea fi tot octacoordinat :

$UX_4[H_3CCON(CH_3)_2]_5$: $X_4 = Cl_2I_2$, ClI_3 [171]

$\{MX_4[H_3CCON(CH_3)_2]_{2,5}\}_2$: M = U, X = Cl [171], NO_3 [177, 526]

M = Th, X = NO_3 [172, 526].

Se cunoaște și un aduct între tetraclorura de uraniu și *N-metil-acetamida* :

$UCl_4[OC(CH_3)NHCH_3]$ [172].

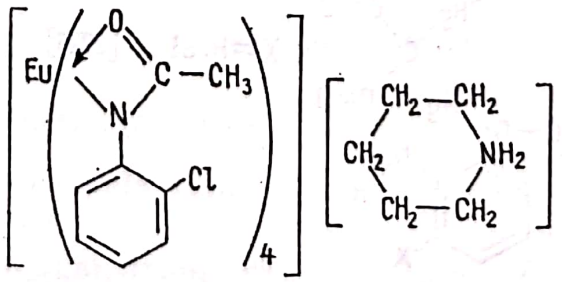
Diizopropil-acetamida formează cu acetatul de uranil un aduct 1 : 1 care în soluție benzenică este dimer :

$\{[H_3CCOO]_2UO_2H_3CCON[CH(CH_3)_2]_2\}_2$ [2772].

Acetanilida, fenilacetamida și *N-metil-acetanilida* (*fenil-metil-acetamida*) formează aducţi cu azotatul de uranil :

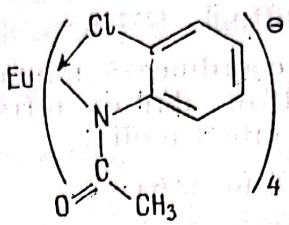
$(ONOO)_2UO_2[CH_3CONHC_6H_5]_3$ și $(ONOO)_2UO_2[H_3CCON(CH_3)C_6H_5]_2$ [2455].

O-clor-acetanilida se coordinează diferit în tetrakis-chelatul de europiu, probabil și prin azot, realizînd octacoordinanţă :



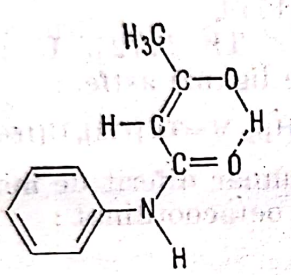
[1473]

În principiu există și o a doua modalitate de coordinare prin N și Cl cu închiderea de cicluri pentaatomice. Formularea cu astfel de cicluri :

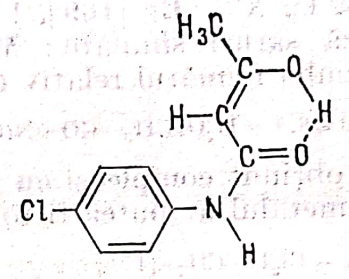


sau cu cicluri tetraatomice se poate decide numai după ce dispunem de date structurale asupra compușilor de acest tip.

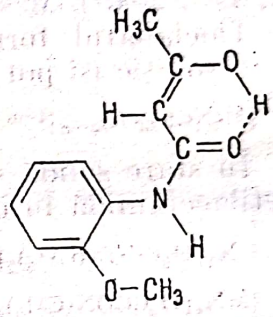
Acetil-acetanilidele se comportă normal la complexare, ca și β-dicetonele sau esterii β-dicetonici. Se cunosc chelați de Fe(III) cu următorii liganzi [2947], formulați în formă enolică :



acetil-acetanilidă

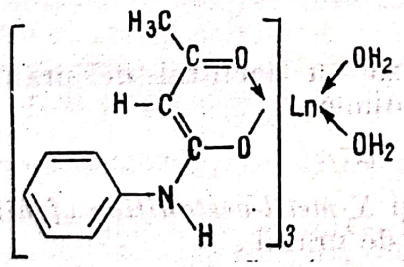


4-clor-acetil-acetanilidă



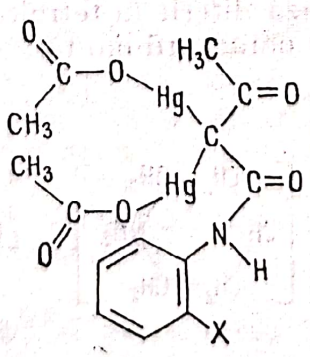
ω-acetil-acetanisidină

Cu acetil-acetanilidă s-au preparat dihidrați ai tris-chelaților unor lantanide :



; Ln = Pr, Nd, Sm, Y [486]

Derivații mercurici sînt σ-compuși moleculari și nu chelați



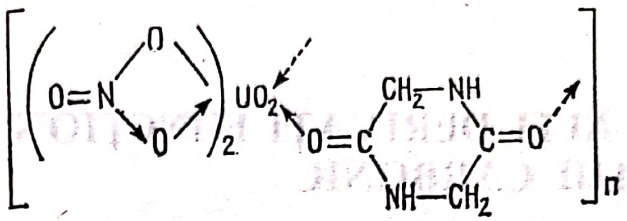
; X = H, Cl [2726]

Printre *amidele amino-acizilor* care formează complecşi se numără *glicil-glicina* şi *glicil-glicil-glicina* care formează aducţi cu clorura de calciu de compoziţia :

$CaCl_2(NH_2-CH_2-CO-NH-CH_2-COOH)_2$ [2332]

$CaCl_2(NH_2-CH_2-CO-NH-CH_2-CONH-CH_2-COOH)$ [2332].

Bis-amida ciclică a glicinei, *diceto-piperazina* dă cu azotatul de uranil un aduct probabil polimer, fiind insolubil în solvenţi organici :



[111]

Oxalil-glicina, acidul oxamidic-N-acetic, $HOOCCONHCH_2COOH$ cunoaşte o sare de calciu tetrahidratată $Ca[OOCCONHCH_2COO].4H_2O$ [2368]. Amida internă, ciclică a acidului γ-amino-butiric, *γ-butiro-lactama*, a fost utilizată pentru obţinerea de complecşi ai lantanidelor octacoordinate, cum sînt :

$\{Ln[\overline{OC(CH_2)_3NH}]_8\}X_3$: Ln = La, Nd, Gd; X = NO_3 [2010, 2025]
Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb, Y, X = ClO_4 [2011]

$\{Ln[\overline{OC(CH_2)_3NH}]_3(NO_3)_3\}$: Ln = Dy, Er, Yb [2010, 2025].

S-au preparat şi cîţiva complecşi cu *N-metil-γ-butirolactamă :*

$\{Ln[\overline{OC(CH_2)_3NCH_3}]_8\}(ClO_4)_3$: Ln=La, Pr, Nd, Sm, Gd [2011, 2163], Ce, Eu, Tb [2163].

Percloraţii lantanidelor mai grele (Dy, Ho, Er, Yb şi Y) reţin numai 7 moli din acest ligand [2163].

ε-*Caprolactama* formează un aduct cu tetraclorura de uraniu în raport de 4 : 1 : $UCl_4[\overline{OC(CH_2)_4NH}]_4$ [847].

Pe lîngă amidele *primare*, cele *secundare* şi *terţiare* au fost utilizate pentru obţinerea de complecşi cu $ZrCl_4$ dar coordinanţa se pare a fi numai 6 [631]. *Diacetamida* a putut fi coordinată la Ca, Sr şi Ba obţinîndu-se complecşi cu coordinanţele 8—10. Structuri octacoordinate se atribuie compuşilor :

$M[HN(COCH_3)_2]_4X_2$:. M = Ca, X = Cl, Br, I [1069]; M = Sr, Ba, X = Br [1069] şi M = Sr, X = ClO_4 [1069].

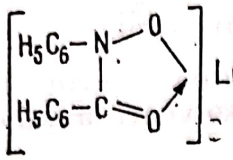
Bromura de bariu formează un complex cu 3 moli de ligand şi 2 moli de apă :

$(H_2O)_2Ba[HN(COCH_3)_2]_3Br_2$ [1069].

N-Metil-diacetamida formează de asemenea cu bromura de calciu un complex similar :

$Ca[H_3CN(COCH_3)_2]_4Br_2$ [1069].

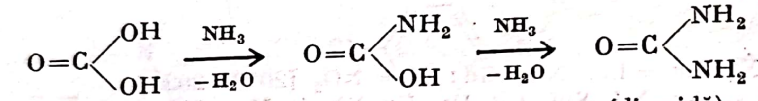
N-Hidroxi-N-fenil-benzamida, *acidul N-fenil-benzohidroxamic* în prezență de 1,10-fenantrolină, respectiv difenil-guanidină, extrage unele lantanide în care acestea au foarte probabil coordinanța 8 :



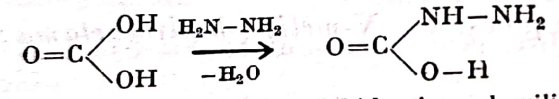
LnL : Ln = Nd, Er, L = [opher], H NC(NHC$_6$H$_5$)$_2$ [2371]

8.12. AMIDE ȘI ALȚI DERIVAȚI FUNCȚIONALI AI ACIDULUI CARBONIC

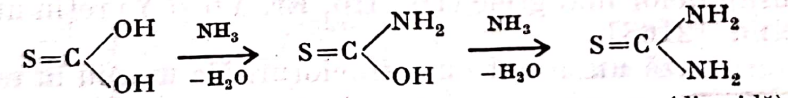
Dintre numeroșii derivați funcționali pe care-i cunoaște acidul carbonic, cîțiva au fost utilizați ca liganzi pentru obținerea de complecși cu coordinanța 8. Principalii liganzi și corelarea lor cu acidul carbonic sînt :



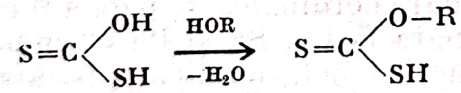
acid carbonic — acid carbamic (monoamidă) — *uree* (diamidă)



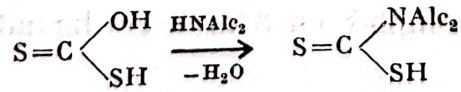
acid carbonic — acid hidrazin-carboxilic



acid tioncarbonic — acid tiocarbamic (monoamidă) — *tiouree* (diamidă)



acid ditiocarbonic — *acid xantogenic* (monoester al acidului ditiocarbonic)



acid ditiocarbonic — acid N,N-dialchil-ditiocarbamic

Ureea și tioureea funcționează ca liganzi neutri iar acizii hidrazincarboxilic, xantogenic și dialchil-ditiocarbamic ca liganzi anionici.

8.12.1. UREEA

Numeroase combinaţii formează ureea cu sărurile metalelor. Ea poate fi inclusă în reţea în două moduri, şi anume fie prin coordinare la cation prin atomul de oxigen, fie prin stabilirea de legături de hidrogen cu anionii sării. Exemple pentru asemenea comportări se redau în lucrarea [1993].

Octacoordinanţă probabilă revine unor aducţi cu săruri de calciu, lantanide, toriu şi uraniu(IV), cum sînt :

$Ca(NO_3)_2[OC(NH_2)_2]_{4-n}(H_2O)_n$: n= 0 [601], 3 [602]

$\{Ln[OC(NH_2)_2]_6Cl_2\}Cl$: Ln = La Ce, Pr, Nd, Sm, Ho [676]

$\{Th[OC(NH_2)_2]_{8-n}(H_2O)_n\}X_4$: n = 0 şi 2, X = Cl, Br, I [2063], NO_3, [1068], n = 4, X = Br, NO_3, NCS [2063]

$\{U[OC(NH_2)_2]_{8-n}(H_2O)_n\}X_4$: n = 0, $X_4 = Br_4$, I_4, Cl_3I [1139], n = 2, $X_4 = Br_4$ [1139]

$\{U[OC(NH_2)_2]_4(H_2O)_3\}Cl_4$ [1139]

În astfel de complecşi şi în alţii similari toriul, ca şi uraniul, este cel puţin octacoordinat, dar ar putea fi şi mai înalt coordinat [1068, 1141, 2061, 2062, 2063].

Sărurile de uranil formează de asemenea mulţi aducţi cu ureea, ca de exemplu :

$X_2UO_2[OC(NH_2)_2]_n.mH_2O$: X = Cl, m = 1, n = 2 şi 3 [1917]; $X_2 = SO_4$, m = 0 şi n = 1–4 [1917], 4 [1067]; X = NO_3, m = 0, n = 2 şi 6 [1917], 2 (forma α şi β) [1067]; X = NO_3, m = 2, n = 4 şi 5 [1917], 4 [1067]

$\{UO_2(NO_3)(H_2O)[OC(NH_2)_2]_4\}NO_3$ [1067]

$(NH_4)_2\{UO_2(C_2O_4)_2H_2O[OC(NH_2)_2]\}$ [1917]

Derivaţi alchilaţi ai ureei au fost folosiţi pentru complexarea uranilului. S-au obţinut complecşi cu *metil-*, *1,3- dimetil-*, *tetrametil-*, *etil-* şi *1,3- dietil-uree* :

$(NO_3)_2UO_2[OC(NH_2)NHR]_2$: R = CH_3, C_2H_5 [766]

$(NO_3)_2UO_2[OC(NHR)_2]_2$: R = CH_3, C_2H_5 [766]

$X_2UO_2[OC(NHCH_3)_2]_4$: X = Cl, 1/2 SO_4 [766]

$(ClO_4)_2UO_2[OC(NHCH_3)_2]_6$ [766]

$(NO_3)_2UO_2\{OC[N(CH_3)_2]_2\}_2$ [766]

Tetraclorurile de toriu şi uraniu formează aducţi cu 4 moli de trimetil-uree iar UCl_4 reacţionează şi cu N,N′-dimetil-uree în mod similar :

$MCl_4[OC(NHCH_3)N(CH_3)_2]_4$: M = Th, U [175] şi $UCl_4[OC(NHCH_3)_2]_4$ [175]

Compuşi ciclici derivaţi ai ureei dau cu lantanidele aducţi ca :

$Ln[\overline{OCNH(CH_2)_2\ NH}]_8X_3$: Ln = Ce, Pr, Nd, Ho, Er, Tm, X = Cl [2725]
Ln = La, Ce, Ho, Tm, X = NO_3 [2725]

$Ln[\overline{OCNH(CH_2)_3\ NH}]_8X_3$: Ln = La–Yb, X = ClO_4 [503]
Ln = La–Gd, X = NO_3 [503]

Scanned with OKEN Scanner

Complecşi cu *biuret* se cunosc mai bine cu ioni metalici ai seriei 3*d* [1751]. Pînă în prezent nu s-au obţinut complecşi octacoordinaţi cu acest compus.

Acidul hidrazin-carboxilic. Acest acid formează o sare anhidră: $Ca(H_2NNHCOO)_2$ [398] în care calciul este heptacoordinat, şi o sare monohidratată, $(H_2N-NH-COO)_2Ca.H_2O$ [398, 399], în care octacoordinanţa calciului este descrisă a fi cu o geometrie de „bipiramidă pentagonală neregulată cu o faţă centrată" dar care probabil se apropie de simetria S_4 a unui dodecaedru distorsionat.

8.12.2. TIOUREEA

Săruri ale metalelor alcaline, ca şi cele de amoniu şi de taliu(I) complexează tioureea în proporţie de 4 moli la un ion metalic. Fiecare cation este anturat de 8 S şi fiecare atom de sulf este coordinat de doi cationi, fiind atom de punte. Geometria de coordinare este aceea de *cub uşor deformat* pentru fluorura de cesiu complexată şi dihidratată $\{Cs[SC(NH_2)_2]_4F.2H_2O\}_n$ [351, 354] sau de prismă rombică deformată, respectiv de *antiprismă pătratică deformată* pentru alţi complecşi care generează coloane de ioni ca de pildă:

$\{Cs[SC(NH_2)_2]_4Cl.H_2O\}_n$ [352]

$\{M[SC(NH_2)_2]_4X\}_n$: M = Rb, Cs, Tl^I, NH_4, X = Cl, Br, I [354]; M = Rb, X = I [1684]; M = Tl, X = ClO_4, NO_3 [353, 354], NO_2, NCS [354], H_2PO_4 [3074], ClO_3 [2035]

$\{Tl_2[SC(NH_2)_2]_8X\}_n$: X = SO_4, CO_3 [354]

În complexul cu CO_3 al taliului se descrie o coordinare *antiprismatică* pentru Tl(I).

Plumbul(II) înglobează în reţea mai multă tiouree:

$\{Pb[SC(NH_2)_2]_6X_2\}_n$: X = NO_3, ClO_4 [353]

Formiatul are aceeaşi structură, $[Pb(HCOO)_2]_{3/4}[SC(NH_2)_2]_4$ [1132], cu anturare în formă de „prisme tetragonale răsucite" (adică antiprisme pătratice). Fiecare a patra poziţie de coordinare în lanţul polimer este liberă (neocupată cu Pb).

Unii cationi(II) ai seriei 3*d* au putut fi izolaţi cu tiouree în care coordinanţa 8 este evidentă:

$L_2MnX_2[SC(NH_2)_2]_4$: X = Cl, Br, L = py [753], H_3C-py şi $H_2C=CH-py$ [1222]

$(NO_3)_2Co[SC(NH_2)_2]_4$ [2786]

8.12.3. ACIDUL ETIL-XANTOGENIC

Sarea de potasiu a acestui acid $K(SSC-OCH_2CH_3)$ [1954] conţine ionii de potasiu în două moduri: K_I au coordinanţa 7 iar K_{II} au coordinanţa 8, realizată de la 7 atomi de sulf şi unul de oxigen.

O structură similară este valabilă, probabil, şi pentru xantogenatul de rubidiu [1954].

Scanned with OKEN Scanner

Se cunosc săruri complexe de uranil cu xantogenaţi care sînt fixaţi ca tris-chelaţi. Astfel sînt etil-xantogenato-uranilatul de potasiu şi izopropil-xantogenato-uranilatul de potasiu :

$K[UO_2(SSCOCH_2CH_3)_3]$ şi $K\{UO_2[SSCOCH(CH_3)_2]_3\}$ [673, 3315]

8.12.4. ACIDUL DIETIL-DITIOCARBAMIC

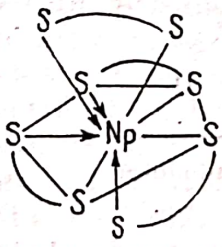
Lantanidele trivalente formează tetrakis-chelaţi anionici iar actinidele tetravalente complecşi neutri, cu acest ligand :

$[N(C_2H_5)_4]\{M[SSCN(C_2H_5)_2]_4\}$: M = La—Lu (nu Pm) şi Np, Pu [455, 456, 458]

$An[SSCN(C_2H_5)_2]_4$: An = Th [167, 311, 456, 457], U [167, 176, 311, 455, 456], Np [167, 311, 455, 456] Pu [167, 311, 456]

Protactiniul(IV) nu formează în aceste condiţii un tetrakis-chelat analog [167].

Geometria de coordinare a acestor chelaţi este deosebit de interesantă. Tetrakis-chelaţii anionici şi neutri au fost semnalaţi ca izomorfi [167]. Ulterior s-a constatat că tetrakis-chelatul de toriu este *dodecaedric* avînd inele chelatice după *muchiile g* (alternative) pe cînd cel de neptuniu este în formă de *bipiramidă pentagonală+1*, geometrie care se apropie probabil de un dodecaedru de simetrie S_4.



[456]

Cationul de uranil generează tris-chelaţi anionici în formă de *bipiramidă hexagonală*, în sărurile :

$R\{UO_2[SSCN(C_2H_5)_2]_3\}$: R = $K.H_2O$ [673, 3315], Rb [3314], $N(CH_3)_4$ [381], $H_2N(C_2H_5)_2$ [36, 368].

Următoarele metale tetravalente mai formează tetrakis-chelaţi neutri :

$M^{IV}[SSCN(CH_2CH_3)_2]_4$: M^{IV} = Ti, Zr, Nb [388, 2458], Hf [388], Mo [1512], Sn [367], Te [910], Ti, Zr, V [660].

Structură dodecaedrică cu închiderea muchiilor *m* în inelele chelatice s-a găsit pentru complexul titanului (simetrie D_{2d}) [661] cu care sînt izomorfi cei de zirconiu şi de vanadiu. [660]. De asemenea titanul octacoordinat în tetrakis-chelatul analog al acestuia, este descris a fi dodecaedric distorsionat [910].

Unele metale pentavalente formează halogenuri de tetrakis-chelaţi cationici :

$M[SSCN(CH_2CH_3)_2]_4X$: M = Nb, Ta, Pa, X = Cl, Br [1300].

Staniul a fost complexat și cu dimetil-ditiocarbamat și cu pentametilen-ditiocarbamat :

$Sn[SSCN(CH_3)_2]_4$ și $Sn[SSCN(CH_2)_5]_4$ [367].

Tetrakis-chelați anionici, ca săruri de amoniu substituite, s-au preparat pentru mai multe lantanide :

$[R_nNH_{4-n}][Ln(SSCNR'_2)_4]$: Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu [455, 456, 458, 2770, 2771] și pentru $Nb[SSCN(CH_2)_n]_4ClO_4$: n = 4 și 6 [3052].

8.13. NITRILI

Cei mai importanți nitrili de la care derivă complecșii sînt nitrilul acidului formic sau acidul cianhidric și nitrilul acetic, sau acetonitrilul

$H-C\equiv N$	$CH_3-C\equiv N$
acidul cianhidric	acetonitrilul

Acidul cianhidric devine un ligand anionic prin deprotonare iar acetonitrilul funcționează ca ligand neutru. Nitrilul acidului tiocarbonic, acidul tiocianic formează de asemenea multe săruri în special în forma sa tautomeră de tion-imidă :

$$H-S-C\equiv N \rightleftharpoons S=C=N-H$$

acidul tiocianic

forma nitrilo-tiolică, forma tion-imidică.

Acidul cianic, HOCN, deși se poate obține ușor sub forma sării de potasiu — v. de pildă E. Petrovici : Studii și cercet. șt. chim., Baza de cercetări șt. Timișoara, **7**, *1—2*, 44—47 (1960) — nu este încă studiat suficient, deși în principiu ar trebui să formeze numeroși complecși metalici așa cum o dovedește existența complecșilor cobaltului(II). O monografie se ocupă de chimia coordinativă a ionului cianat [2212] și o alta tratează despre complecși cu pseudohalogeni (cu 431 de referințe) [245].

8.13.1. ACIDUL CIANHIDRIC

Posibilitatea tautomeriei există și la acidul cianhidric :

$$H-C\equiv N \rightleftharpoons \overset{\ominus}{C}\equiv\overset{\oplus}{N}-H$$

ceea ce duce la două serii de derivați organici (ca esteri ai acestor forme tautomere) :

$R-C\equiv N$	și	$\overset{\ominus}{C}\equiv\overset{\oplus}{N}-R$
nitrili		izonitrili

dar care acid la deprotonare, formează un singur anion cu sarcină formală la carbon. Coordinarea se face în general prin atomul de carbon la cationii metalici.

Lucrări cu caracter monografic despre cianuri sînt [162] (cu 39 referinţe, tratînd şi tiocianaţii) şi [245] (cu 431 referinţe care cuprinde complecşii cu pseudohalogeni ce conţin azot).

Cianotriclorura de uraniu(IV) formează un aduct cu 4 moli de NH_3: $UCl_5CN.4NH_3$ [164].

Cianurile unor metale monovalente cu structură de CsCl conţin anionii — la temperatură ordinară — în stare de rotaţie liberă în jurul centrului de greutate care le conferă o simetrie sferică. Astfel de cianuri sînt cele de cesiu şi de taliu : M^ICN : M^I = Cs şi Tl [3155].

Cianurile „covalente" şi ciano-complecşii conţin ligandul coordinat la metal prin atomul de carbon, purtătorul sarcinii formale a anionului, legătura fiind atît de puternică încît nu s-a constatat vre-un schimb izotopic cu $^{13}CN^{\ominus}$ [12, 148]. Octaciano-complecşii au format obiectul multor studii. Printre aceştia se numără un complex de titan care stoechiometric este octaciano-complex, $K_5Ti(CN)_8$, dar care nu pare a conţine titan octacoordinat [2640] fiind mai degrabă un solid ce conţine ioni hexacianotitanat(III) şi cianură : $K_5[Ti(CN)_6](CN)_2$.

Molibdenul tri- şi tetravalent ca şi wolframul la aceleaşi etape de oxidare formează realmente structuri octacoordinate, ca de pildă : $K_4[Mo(CN)_8].2H_2O$ [1334, 1339, 2619] şi $K_4[W(CN)_8].2H_2O$ [2619].

În reţelele solide geometria este cea dodecaedrică, care în soluţie pare să se transforme în cea antiprismatică [1334, 1339]. Această ambiguitate a făcut să apară lucrări care să lămurească problema pe cele mai felurite căi experimentale ca spectrele electronice în vizibil şi ultraviolet [287, 288, 1111, 1637], spectre IR şi Raman [371, 402, 919, 1279, 1326, 1571, 1638, 1816, 2252, 2253, 2866, 2867], rezonanţă electronică de spin [1052, 1133, 1190, 1288, 1604, 2463, 3153], rezonanţă magnetică nucleară [2108], studii fotochimice [11, 191, 192, 539, 540, 1456, 1457, 1459, 1798]. Exceptînd lucrările [287, 288] care atribuie spectrele electronice unor simetrii dodecaedrice de coordinare în soluţie, toate celelalte lucrări pledează pentru structuri dodecaedrice în solid şi antiprismatice în soluţie. Acest fapt este posibil pentru motivul că energetic şi geometric nu există diferenţe mari între aceste două forme de coordinare [1571, 2108].

Trecerea de la o formă la alta este posibilă în urma faptului că structurile nu prezintă rigiditate [1571, 2108, 2202] şi coordinanţa antiprismatică oferă posibilitatea trecerii eventual la coordinanţa antiprismatică+2. Unele lucrări s-au ocupat de aspectele teoretice ale legăturilor chimice în asemenea complecşi [2108, 2202, 2254, 2307, 2315].

Se cunosc numeroase lucrări cu caracter preparativ, în special în legătură cu sărurile octaciano-wolframaţilor [201, 596, 662, 1032, 1868, 1869, 2196, 1611, 3228]. În afară de sarea tetrapotasică, octacianomolibdatul formează compuşii

$(H_3O)_4[Mo(CN)_8].2H_2O$ [220, 1571, 2037]

$R_3[Mo(CN)_8]$: R = H_3O, K, Ag [483]

$M^{II}_2[Mo(CN)_8].2NH_3.xH_2O$: M^{II} = Cd, x = 4 şi M^{II} = Mn, x = x [1457, 2314],

$Cd_2[Mo(CN)_8].2N_2H_4.4H_2O$ [600, 1457, 2314].

Se pare că cele două molecule de amoniac, respectiv de hidrazină sînt coordinate la molibden cu formare de ioni „supercomplecşi" [2314] $[Mo(CN)_8(NH_3)_2]^{4\ominus}$ şi $[Mo(CN)_8(N_2H_4)_2]^{4\ominus}$ [1459, 1460] în care se justifică coordinanţa 10 în formă de antiprismă pătratică+2.

Izolat în stare solidă acidul octaciano-molibdenic(IV) hexahidratat conţine generatorul de complex coordinat aproximativ antiprismatic pătratic (simetrie D_{4d}) [220].

Determinări de structură precizează că anionul $Mo(CN)_8^{3\ominus}$ în sarea $Na_3Mo(CN)_8 4H_2O$ [363] (izomorfă cu cea de wolfram) este antiprismatic (simetrie aproximativă D_{4d}) pe cînd în sarea anhidră de tetrabutil-amoniu coordinarea este dodecaedrică: $[(n\text{-}H_9C_4)_4N]_3[Mo(CN)_8]$ [691] într-o formă distorsionată (simetrie C_2).

În soluţie s-a dovedit formarea de săruri mixte ca de pildă prin evidenţa spectrofotometrică a formării complexului $K_2UO_2[Mo(CN)_8]$ [2137] ca şi a unor complecşi similari cu $Cr^{3\oplus}$ [1866] şi $Fe^{3\oplus}$ [1867].

Octaciano-wolframaţii cunoscuţi de mult timp sînt:

$(H_3O)_4[W(CN)_8].2H_2O$ [147, 220, 2197, 2518, 2519],

$M^I_4[W(CN)_8].nH_2O$: n = 2½, M^I = Na; n = 2, M^I = K; n = 3, M^I = Rb; n = 0, M^I = Cs, NH_4, Ag, Tl^I [2197]

$M^{II}[W(CN)_8].nH_2O$: n = 6, M^{II} = Mg; n = 8, M^{II} = Ca; n = 8 (9), M^{II} = Sr; n = 4, M^{II} = Pb, Zn; n = 0, M^{II} = Ni, $Zn(NH_3)_3$ [2197]

$Cd_2[W(CN)_8].8H_2O$ [2197, 2519]

$[Cd(NH_3)_n]_2[W(CN)_8].2H_2O$: n = 2 şi 3 [2197, 2519]

$(H_3O)_3[W(CN)_8].3H_2O$ [147, 2197]

$M^I_3[W(CN)_8].nH_2O$: n=4, M^I = Na; n=2½, M^I = K; n=2, M^I = Rb, Cs; n = 0, M^I = Ag [2197]

$M^{II}_3[W(CN)_8]_2.nH_2O$: n = 11, M^{II} = Sr, n = 10, M^{II} = Ba [2197]

Determinări structurale asupra sării $Na_3W(CN)_8.4H_2O$ [363] arată că anionul $W(CN)_8^{3\ominus}$ din aceasta este pătratic antiprismatic de simetrie aproximativă D_{4d}; la fel este şi ionul $W(CN)_8^{4\ominus}$ în acidul $(H_3O)_4W(CN)_8 \cdot 2H_2O$ [220].

Pe lîngă acest acid a fost studiat în soluţie şi în stare solidă şi acidul $H_3W(CN)_8$ [2610].

Atît complexul cu W(IV) cît şi cel cu W(V) precipită săruri amorfe cu Hg^I, Hg^{II}, Co^{II} şi Cu^{II} [2197].

Reniul(IV) şi (V) formează octaciano-complecşi fiind elementul după a cărui grupă în sistemul periodic nu se mai formează complecşi cu acest număr de coordinaţie. Aceşti complecşi sînt:

$[Re(CN)_8]^{n\ominus}$: n = 2 şi 3 [670, 671, 1808].

În subgrupa VIII, ionii metalici coordinează maximum 6 ioni $CN^{\ominus}$. Paladiul(II) şi platinul(II) formează tetraciano-complecşi care în sarea de rubidiu coordinează acest cation cu 8 vecini:

$Rb_2[M^{II}(CN)_4].2H_2O$: M^{II} = Pd, Pt [845]

Scanned with OKEN Scanner

Numeroase lucrări s-au ocupat de complecşi cu liganzi micşti. Alături de cianură s-au coordinat şi liganzi ca $OH^{\ominus}$, $S^{2\ominus}$, NO sau chiar nitrili ca acetonitrilul. Din această categorie de complecşi octacoordinaţi s-au formulat ca tetrahidroxo-tetraciano-complecşi următorii anioni:

$[M(CN)_4(OH)_4]^{4\ominus}$: M = Mo [285, 286, 483, 538, 541, 1458, 3268], W [285, 538, 541, 2012, 2013], Re [669].

Împotriva acestei formulări s-au adus tot mai multe argumente de natură experimentală care pledează pentru faptul că sarea $K_4[Mo(CN)_4(OH)_4]\cdot 4H_2O$ [603] pentru care nu s-au putut reproduce datele structurale [603] este în realitate *trans*-dioxo-tetracianomolibdat(IV) de tetrapotasiu hexahidratată şi trebuie formulată astfel:

$K_4[MoO_2(CN)_4].6H_2O$ [107, 1188, 1797, 1798].

Se afirmă a se fi obţinut forma tetrahidroxo- [603].

Sarea de wolfram corespunzătoare este izomorfă cu aceea de molibden, deci îi revine aceeaşi structură octaedrică [107, 1188]. De asemenea s-au atribuit tetrahidroxo-tetraciano-complexului posibilităţi de protonare succesivă:

$[M(CN)_4(OH)_3(OH_2)]^{3\ominus}$: M = Mo [483, 1455, 1458], W [2012]

$[M(CN)_4(OH)_2(OH_2)_2]^{2\ominus}$: M = Mo [1458], W [2012]

S-a dovedit însă că aceste specii sînt specii hexacoordinate de tipul

$[M(O)(OH)(CN)_4]^{3\ominus}$: M = Mo [1797] şi $[M(OH)_2(CN)_4]^{2\ominus}$: M = W [1798, 2013].

Pentaciano-trihidroxo-molibdatul de tetrapotasiu:

$K_4[Mo(CN)_5(OH)_3]$ [1381], $+3H_2O$ [665], $+6H_2O$ [664],

este de asemenea contestat (că nu ar exista ionul $[Mo(CN)_5(OH)_3]^{4\ominus}$, pe baza spectrelor electronice [286].

În schimb dihidratul heptaciano-molibdatului de tetrapotasiu $K_4Mo(CN)_7\cdot 2H_2O$ [663, 2036, 3268] ar conţine un mol de apă coordinat la molibden şi formula complexului ar fi: $K_4[Mo(CN)_7(H_2O)].H_2O$ [663, 3268].

Prin fotoliză s-a obţinut în soluţie apoasă din ionul $Mo(CN)_8^{3\ominus}$, ionul $[Mo(CN)_7H_2O]^{3\ominus}$ [2037, 2869] a cărui sare de argint s-a izolat $Ag_3[Mo(CN)_7H_2O]$ [2037]. Anionul acesta se poate deprotona formînd anionul $[Mo(CN)_7(OH)]^{4\ominus}$ [2037].

Un anion complex admis a fi octacoordinat la molibden ce conţine şi nitrozil $[Mo(OH)_2(CN)_5NO]^{4\ominus}$ [1188, 2487] pare şi el să fie mai degrabă un complex octaedric, fără coordinarea ionilor $OH^{\ominus}$: $[Mo(CN)_5(NO]^{2\ominus}$ [2487].

Se cunoaşte şi un oxo-complex binuclear care conţine acest ion de două ori:

$[Mo_2(CN)_{10}(NO)_2O]^{8\ominus}$ [1454].

Heptaciano-nitrozil-renatul(III) triargentic conţine reniul octacoordinat: $Ag_3[Re^{III}(CN)_7(NO)]$ [670, 671].

Scanned with OKEN Scanner

Cîteva specii complexe care conţin alături de cianură şi sulful ca ligand sînt formulate astfel :

$[Mo(S)(CN)_7]^{5\ominus}$, $[Mo(S)(CN)_4(OH_2)_3]^{2\ominus}$ şi $[Mo(S)(CN)_4(OH)(OH_2)_2]^{3\ominus}$ [2730].

Octacoordinanţa unor astfel de specii însă nu pare a fi probabilă, cel puţin pentru speciile hidratate, în baza celor spuse înainte.

Tetracianurile de molibden şi reniu par a adiţiona cîte 4 moli de metil-izonitril în care octacoordinanţa ar fi evidentă :

$M(CN)_4(CN-CH_3)_4$: M = Mo [532, 2255], W [532, 1375, 1376, 2255].

Aceşti compuşi se pot considera esteri metilici ai acizilor iar geometria de coordinare este dodecaedrică într-o formă puţin distorsionată [532].

La molibden s-a izolat şi un aduct cu apă şi acetonitril :

$Mo(CN)_4(CH_3CN)_2(H_2O)_2$ [2773].

O reacţie interesantă a octaciano-molibdatului de tetraargint este cu iodura de *terţ*-butil care duce la diiodura de molibden complexată cu 6 moli de izonitril format (al *terţ*-butil-aminei) :

$Mo[C\equiv N-C(CH_3)_3]_6I_2$ [1760].

în care însă numai un atom de iod se coordinează la molibden $\{Mo[C\equiv N-C(CH_3)_3]_6I\}I$ geometria de coordinare fiind prismatic-trigonală+1.

Ciclohexil-izonitrilul formează următorii aducţi cu toriul şi uraniul, probabil asigurîndu-le coordinanţa 8 :

$MX_4[CNCH(CH_2)_5]_4$: M = Th, X = I, M = U, X = Cl, Br, I [1837].

Ciano-complecşii anionici ai metalelor pot asigura coordinanţa 8 unor cationi în reţea. Astfel hidratul tetraciano-paladatului(II) de dirubidiu conţine rubidiul la coordinanţele 7 şi 8, $Rb_2[Pd(CN)_4].H_2O$ [846], iar sărurile de calciu ale unor anioni similari, $Ca[M(CN)_4].5H_2O$: M = Ni, Pd, Pt [1372], conţin calciul coordinat cu $6H_2O$ şi 2 N din grupele CN, geometria de coordinare fiind antiprismatic-tetragonală distorsionată [1372].

8.13.2. ACETONITRILUL

Folosit ca solvent neapos şi aprotic, acetonitrilul este foarte potrivit pentru a se obţine complecşi, cum ar fi cei ai etilendiaminei cu lantanidele [1000].

Dacă în acetonitril se găsesc două halogenuri anhidre de aciditate Lewis diferită atunci, halogenul din compusul mai bazic este transferat la acceptorul de halogen, mai acid, iar cationul se solvatează cu acetonitril.

Dintre numeroşii complecşi cunoscuţi de acest fel [2468, 2469, 3325, 3326], se găsesc şi cei cu coordinanţă probabilă 8 cum ar fi :

$[M(N\equiv C-CH_3)_8][SnCl_6]$: M = Sr, Ba [2469]

$[M(N\equiv C-CH_3)_8][SbCl_6]_2$: M = Sr, Ba [3325]

Scanned with OKEN Scanner

Beriliul în asemenea complecşi este tetracoordinat iar magneziul, hexacoordinat. Se cunosc şi cloro-complecşi, ca de pildă :

$[MCl_2(N{\equiv}C-CH_3)_6][SbCl_6]$: M = Ti, Bi [3326].

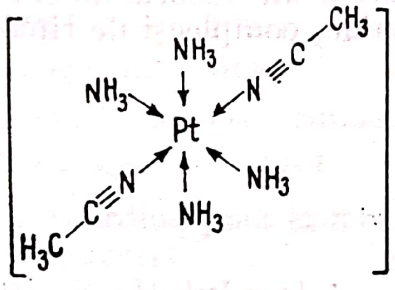
S-au preparat unii aducţi ai tetrahalogenurilor unor actinide în care metalul este probabil octacoordinat, cum sînt :

$MX_4[NCCH_3]_4$: M = Th, X = Cl [169, 454], Br [169, 454, 3269], I [170, 454], M = Pa, X = Cl, Br, I [460], Cl, Br [454]; M = U, X = Cl, Br [169, 847]

Azotatul de uranil coordinează de asemenea doi moli de acetonitril în poziţie *trans*-hexagonală : $(NO_3)_2UO_2(N{\equiv}C-CH_3)_2$*trans* [1622].

Se cunoaşte un dihidrat al tetracianurii de molibden care conţine şi doi moli de acetonitril : $Mo(CN)_4(NCCH_3)_2(H_2O)_2$ [2773].

În grupa VIII B se cunoaşte un complex al Pt(II) cu amoniac şi cu acetonitril, acesta este însă *trans*-planar-octaedric

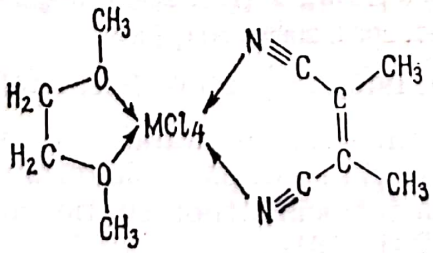


Cl_2 [1267]

În soluţie acetonitrilică şi în prezenţa anionului perclorat s-a pus în evidenţă un cation de fier(II) complexat cu naftiridină şi acetonitril ca liganzi : $\{[Nftd]_2Fe[NCCH_3]_4\}^{2\oplus}$ [794] în care geometria de coordinare ar fi dodecaedrică, atomii de azot heterociclic ocupînd vîrfurile *B* iar cei de la acetonitril, vîrfurile *A* ale poliedrului de complexare [794].

8.1.4 ALŢI LIGANZI ORGANICI CE CONŢIN AZOT CA ATOM DONOR

Dinitrilul dimetil-maleic sau 2,3-diciano-butena-2 formează cu unele tetrahalogenuri aducţi împreună cu dimetil-eterul etilenglicolului cu coordinanţa probabilă 8 :



: M = Ti, V, Sn .[618]

$TiBr_4$ formează de asemenea un compus similar [618].

Tetraciano-etilena $(N{\equiv}C)_2C{=}C(C{\equiv}N)_2$ cunoaşte numeroşi complecşi [1712] printre care nu se găsesc metale octacoordinate.

N,N-Dimetilacetamidina formează cu zirconiul o tetrakisacetamididă substituită :

$Zr[CH_3CNN(CH_3)_2]_4$ [386].

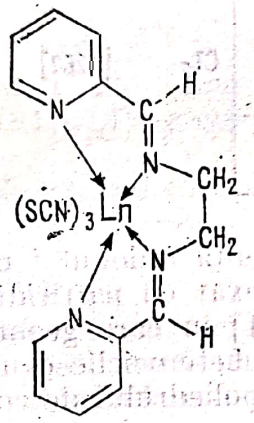
Metil-izonitrilul formează aducţi cu tetracianurile de Mo şi W, hidrataţi :

$M(CN)_4[CNCH_3]_4.nH_2O$: M = Mo, n = n [1376, 2255], M = W, n = 2 [1375, 2255].

8.14.1. ACIDUL TIOCIANIC

Acest ligand a fost subiectul unor lucrări monografice [162] (cu 39 de referinţe care cuprinde şi complecşii cianici) ; [245] (cu 434 de referinţe, care tratează acest ligand în cadrul complecşilor metalici ai pseudohalogenurilor).

Unele lantanide şi actinide au fost complexate cu anionul tiocianat. Folosindu-se baza Schiff ce rezultă din nicotin-aldehidă şi etilendiamină, se obţin cu tiocianaţi de lantanide, complecşi de tipul



: Ln = lantanid şi Y [849]

în care metalul este cel puţin heptacoordinat. Octacoordinanţă i-ar reveni dacă produsul ar fi dimer.

Tetratiocianato-complecşi cu 4 moli de etanol formează lantanidele următoare :

$M^I[Ln(NCS)_4(C_2H_5OH)_4]$: M^I = K, Ln = Pr, Nd [1149] M = K, Rb, Cs, Ln = Eu [1146].

Toriul şi uraniul(IV) formează octaciano-complecşi cum sînt :

$M^I_4[Th(NCS)_8].nH_2O$: M^I = K, n = 0 [1578], 2 [108, 2069], $3^1/_2$[2068] ; n= 2, M^I = =Na [2069], Rb [2068, 2069], Cs [108, 2067, 2068, 2069], NH_4 [2068]

$M^I_4U(NCS)_8$: M^I = K [166], Rb [261, 1916], Cs (+ $2H_2O$) [108, 1916] $[N(C_2H_5)_4]$ [714].

În acest din urmă complex simetria anionului este aproape perfect cubică, legăturile SCNU fiind liniare [714], după axele ternare ale cubului.

Este posibil ca dihidraţii hexatiocianaţilor să fie cu uraniu octacoordinat : $K_2[U(NCS)_6(H_2O)_2]$ [261, 1916].

Astfel de complecşi ar fi cu liganzi micşti. Ei s-au izolat în substanţe ca :

$(NH_4)_3[Th(NCS)_7(H_2O)].nH_2O$: n = 4 şi 6 [2068]

$Rb[Th(NCS)_5(H_2O)_3]$ [2068]
$Na[Th(NCS)_5(OH)(H_2O)_{2-3}]$ [2069]
$[Th(NCS)_4(H_2O)_4]$ [2068]
$Th(NCS)_4[OC(CH_3)NC(CH_3)_2]_4$ [172]
$Th(NCS)_4[O{=}C(NH_2)_2]_4(H_2O)_4$ [2063]
$Th(NCS)_4[OS(C_6H_5)_2]_4$ [2618]
$U(NCS)_4[OC(CH_3)N(CH_3)_2]_4$ [166]

Legăturile în astfel de complecşi ce implică şi simetria π pentru ele [3093] se stabilesc prin atomul de azot donor şi nu prin sulf [1579].

În soluţie tiocianatul formează complecşi micşti cu apa sau dimetilacetamida prin coordinare la toriu sau uraniu:

$[M(NCS)_nL_{8-n}]^{4-n}$: $L = H_2O$, $CH_3CON(CH_3)_2$; $M = Th$ [173], U [166, 261] $0 \leqslant n \leqslant 8$.

Ionul de uranil realizează geometria de bipiramidă hexagonală în complecşii săi cu tiocianat şi alţi liganzi ca oxalatul şi sulfatul:

$[UO_2(C_2O_4)_2[NCS)_2]^{4\ominus}$ [1914]
$K_8[(UO_2)_2(C_2O_4)_3(SO_4)_2(NCS)_2]$ [1915]

Se pare că există tiocianato-complecşi de molibdenil:

$[MoO_2(NCS)_n]^{2-n}$: $1 \leqslant n \leqslant 6$ [2100]

Zirconiul poate coordina pînă la 8 $SCN^{\ominus}$, ca şi hafniul [1148]. S-au preparat următoarele săruri:

$K_2M(NCS)_6[OCHN(CH_3)_2]_n$: $M = Zr$, $n = 6$; $M = Hf$, $n = 4$ [1148].

Tiocianatul de „zirconil" ce conţine şi tiocianat de piridiniu

$[pyH][NCS][ZrO(NCS)_2].2{-}3H_2O$ [2957].

este foarte probabil o sare a cationului tetramer de dihidroxo-zirconiu $[Zr(OH)_2]_4^{8\oplus}$.

Tiocianatul de plumb conţine plumbul cu coordinanţa 8 de la 4 N şi 4 S ai anionilor $Pb(NCS)_2$ [2054].

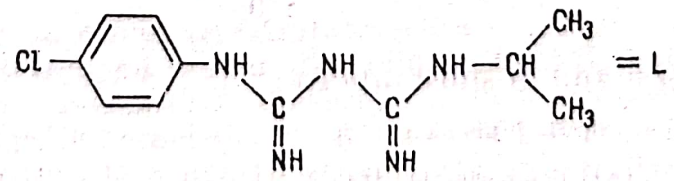
Taliul(I) este de asemenea octacoordinat în aductul cu tiouree al tiocianatului său dar este legat numai de atomii de sulf din tiouree $Tl[SC(NH_2)_2]_4[SCN]$ [354].

Un complex de Au coordinat cu atomi de aur există în complexul

$Au_{11}[P(C_6H_5)_3]_7(SCN)_3$ [2259]

în care se pare că atomul central de aur are N.C. = 10.

Un derivat al biguanidului, şi anume 1-(*p*-clorfenil)-5-izopropil-biguanidul:



complexează unii cationi metalici cum este nichelul(III), $Ni(L_3)Cl_3$

[2845], în care este probabil bidentat asigurînd metalului coordinanţa octaedrică.

Tiocianatul poate participa la constituirea unor inele octaatomice, prin dimerizarea unor tiocianaţi metalici ca de pildă :

$\{[(n\text{-}H_7C_3)_3P](Cl)Pt(\mu\text{-}SCN)\}_2$ [2215]

$\{[(H_5C_6)_2(H_3C)P]Cu(\mu\text{-}SCN)\}_2$ [1055]

$[(H_3C)_2Au(\mu\text{-}SCN)]_2$ [3007]

8.14.2. ACIDUL SELENOCIANIC

Anionul acestui acid ca pseudohalogenură formează de asemenea complecşi metalici [245].

S-au obţinut şaptezeci de complecşi cu formula generală :

$ML_n(NCSe)_3 . xROH$ [1147]

în care M = lantanid, Y sau Sc, L = 2,2′-bipiridil, 1,10-fenantrolină, urotropină, diantipirinilmetan, n = 2, 3, 4, x = 0, 3 şi R = CH_3, C_2H_5.

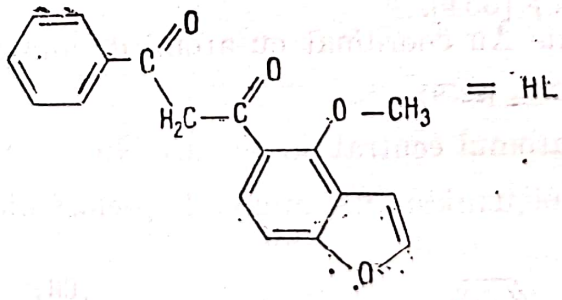
8.15. HETEROCICLI

Liganzii constituiţi din cicluri heteroatomice se pot clasifica după natura heteroatomilor conţinuţi în ciclu, după numărul heteroatomilor sau după mărimea heterociclului.

Complecşi cu coordinanţa 8 s-au obţinut şi caracterizat cu liganzi heterociclici ce conţin oxigen sau azot în cicluri de 5 şi 6 atomi.

8.15.1. LIGANZI CU INELE FURANICE

Complecşi octacoordinaţi se cunosc de la 5-(benzoil-acetil)-4-metoxi-benzofuran (pongaroi) :



= HL

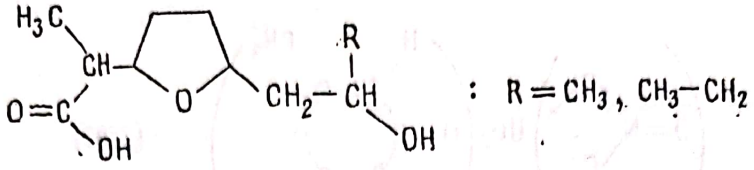
cu europiu(III) şi uranil în substanţe ca :

$[L]_3Eu[L'] : L' =$ [dipy], [ophen] [1473]

$[L]_4Eu[R] : R =$ [NH_4], piperidiniu [1473]

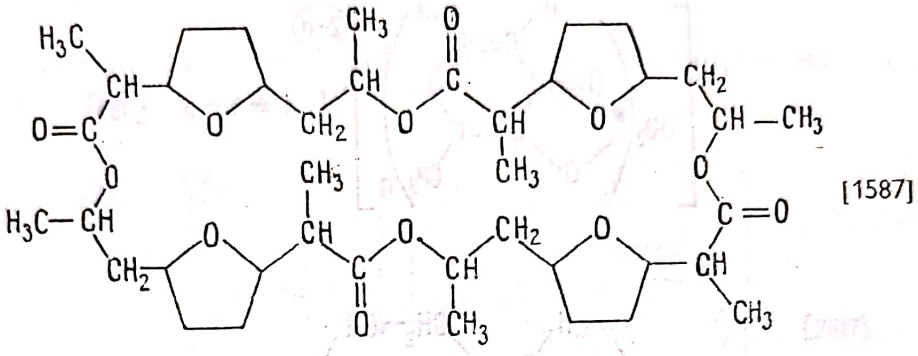
$\{[L]_2UO_2\}LH$ [134]

În acești complecși atomul din ciclu nu este implicat în coordinare. Un alt ligand rezultă dintr-un hidroxiacid furanic:



: $R = CH_3$, CH_3-CH_2

care se esterifică ciclic implicînd 4 moli din acest compus și formîndu-se un macrociclu, care complexează ionii alcalini, în special $K^{\oplus}$:

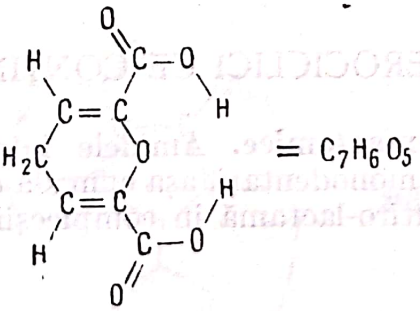


[1587]

Octacoordinanța potasiului se asigură de 4 atomi de O din inelele furanice și 4 atomi de O cetonici într-o simetrie „aproximativ cubică" deci în formă dodecaedrică distorsionată (v. p. 192—193). Această macrotetrolidă numită nonactină cunoaște și un omolog monactina, similară în comportarea la complexare, cu un lanț neramificat tetraatomic la grupa funcțională alcoolică în loc de cel triatomic.

8.15.2. LIGANZI CU INELE PIRANICE

Acidul 4-H-piran-2,6-dicarboxilic:



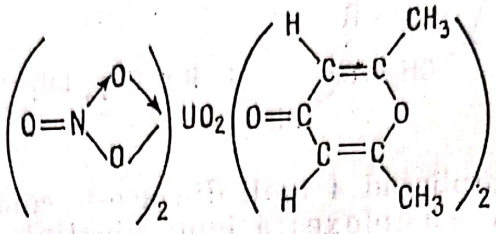
$= C_7H_6O_5$

formează o sare de calciu trihidratată (care este izostructurală cu sarea trihidratată analoagă cu acidul dipicolinic), $CaC_7H_4O_5.3H_2O$ [2238], în care calciul este octacoordinat dodecaedric, în dimeri, cu 2 O carboxilici și atomul de oxigen heterociclic, un atom de oxigen de punte și $4H_2O$ completează coordinanța la 8 pentru generatorul de complex.

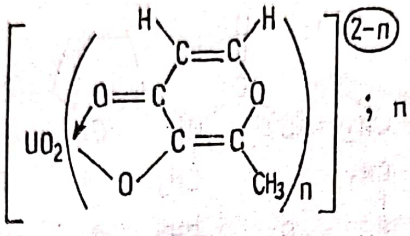
Derivații γ-pironei formează complecși cu uraniul în care se pare că oxigenul din ciclul piranic nu este implicat în coordinare la metal.

Scanned with OKEN Scanner

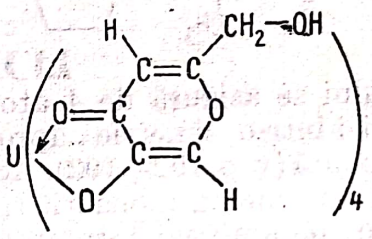
Astfel sînt 2,6-dimetil-pirona-4, maltolul, acizii cojic şi clor-cojic care cunosc următorii compuşi :



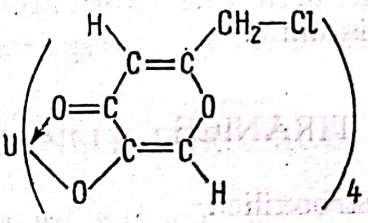
[2392]



; n = 1 – 3 [594]



[2716]



[2716]

8.15.3. LIGANZI HETEROCICLICI CE CONŢIN AZOT

8.15.3.1. Inele pentaatomice. Amidele interne ciclice, lactamele, pot funcţiona ca liganzi monodentaţi, aşa cum s-a dovedit pentru γ-butiro-lactamă şi N-metil-γ-butiro-lactamă în complecşii octacoordinaţi ai unor lantanide :

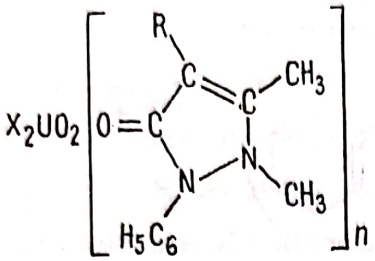
$\{Ln[\overline{OC(CH_2)_3NH}]_8\}X_3$: Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb, Y, X = ClO_4 [2011]; Ln = La, Nd, Gd, X = NO_3 [2010]

$\{Ln[\overline{OC(CH_2)_3NCH_3}]_8\}(ClO_4)_3$: Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd [2011]

Cu lantanidele grele azotatul formează numai aducţi cu 3 moli de lactamă :

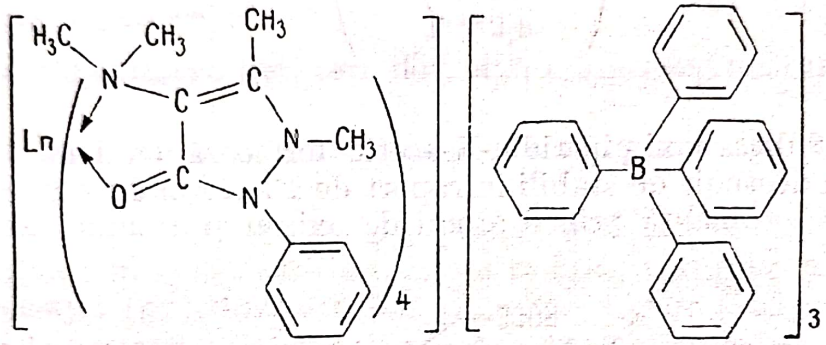
$\{Ln[\overline{OC(CH_2)_3NH}]_3(NO_3)_3\}$; Ln = Dy, Er, Yb [2010].

Dintre inelele pentaatomice poliheteroatomice, inelul pirazolonic este conţinut în mulţi liganzi, ca antipirina şi derivaţii săi. Sărurile de uranil formează aducţi cu antipirina, bromantipirina, nitrozo-antipirina şi dimetil-amino-antipirina (piramidonul) :



R = H, n = 1 X = $NO_3.5H_2O$ [2074],
R = Br, n = 2, X = NO_3 [2457],
R = NO, n = 4, X = NO_3 [2457],
R = $N(CH_3)_2$, n = 2, X = NO_3 [2454].

În complecşii unor lantanide piramidonul funcţionează bidentat prin oxigenul carbonilic şi azotul exociclic-terţiar :



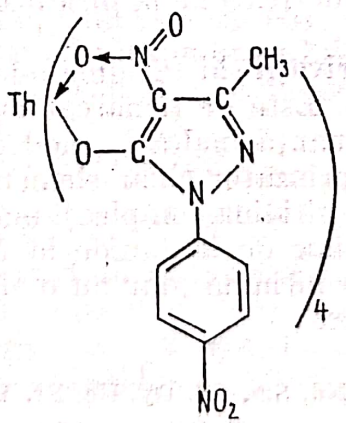
[2617]

Ln = Sc, Y, La, Nd, Gd, Er, Ho, Yb, Lu

Diantipirinil-metanul (L) formează complecşi cu selenocianaţii lantanidelor :

$ML_n(NCSe)_3.xROH$; M = Sc, Y sau lantanid, n = 2, 3 sau 4, R = CH_3 sau CH_3-CH_2 [1147].

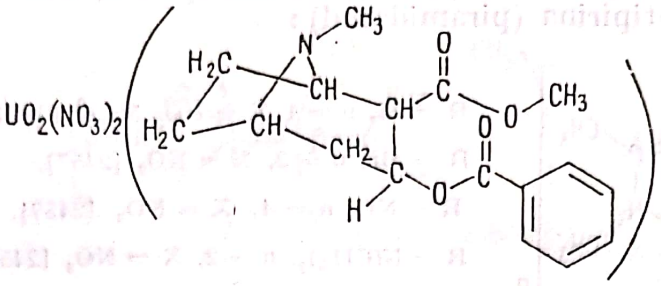
Acidul picrolonic formează un complex intern cu toriul :



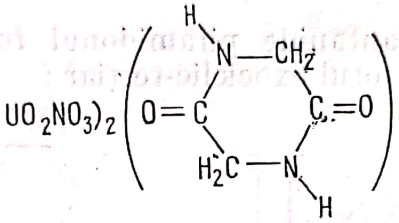
[848]

8.15.3.2. Inele hexaatomice. Nitratul de uranil complexează cîte un mol de cocaină sau de glicinanhidridă (diceto-piperazină), în care coordinarea se face probabil nu prin azotul heterociclic ci prin oxigenul esteric,

respectiv amidic care realizează structuri polimere fiind posibilă formarea de punți :

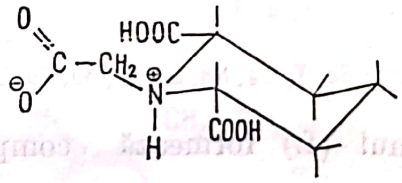


[2227]



[111]

Acidul 2,6-dicarboxi-piperidin-N-acetic formează cu ionii lantanidelor complecși deosebit de stabili în raport de 1 : 2. Fiind tetradentat se realizează octacoordinanță prin 3 atomi de oxigen și atomul de azot al



ciclului. Toate lantanidele și Y formează astfel de complecși [2993] (complexul prometiului nu s-a obținut din cauză că acest element este greu accesibil).

Deosebit de importanți sînt complecșii obținuți cu heterocicli cu caracter aromatic cum sînt cei derivați de la piridină, chinolină, α,α'-dipiridil sau 1,10-fenantrolină.

8.15.3.2.1. Piridina și derivații săi Piridina adesea completează la 8 coordinanța unor ioni metalici. Este de remarcat faptul că nu numai în cazul elementelor ce au coordinanță înaltă în mod obișnuit se realizează octacoordinanță ci în mod surprinzător chiar elementele ce fac parte din seria 3*d* sînt semnalate a da cu piridina complecși înalt coordinați.

Dihidrații acetil-acetonaților de lantanide la formarea rețelei cristaline pot include și un mol de piridină (dar nu e sigur că acesta se află legat la generatorul de complex :

$(H_2O)_2Ln[acac]_3[py]$: Ln = Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Yb, Y [2481].

În cazul unora dintre lantanide piridina completează coordinanța la 8, de pildă cum este cazul tris-chelatului de europiu cu dibenzoil-metan : $[py]_2Eu[dbm]_3$ [2191].

Dacă se prepară săruri speciale, atunci se pot coordina chiar 8 moli de piridină ca de pildă la ionii tetravalenţi următori :

$\{M[py]_8\}_3[Cr(NCS)_6]_4$: M = Ce, Th, U [1995]

Este probabilă coordinanţa 8 în aducţii obţinuţi cu halogenuri de zirconiu, dacă 2 atomi de halogen formează punţi într-un polimer :

$ZrX_4[py]_2$: X = Cl, Br [899]

Un complex mixt de uraniu(IV) este aparent octacoordinat :

$[py]_2Cl_2U[OOCC_6H_4OH\text{-}o]_2$ [209].

Pentaclorura de uraniu adiţionează de asemenea piridină :

$UCl_5[py]_n$: n = 2 sau 3 [2270].

Azotatul de uranil adiţionează doi moli de piridină, sau unul singur, cu un mol de apă, în poziţie *trans*-planară a hexagonului de coordinare din planul ecuatorial :

trans-$(NO_3)_2UO_2[py]_2$ [209, 1400, 1841, 2453] şi *trans*-$(NO_3)_2UO_2(OH_2)[py]$ [209, 1400, 2453].

Un aduct cu 2 moli de piridină s-a obţinut de la hexafluorura de wolfram : $WF_6[py]_2$ [2972].

Halogenurile de Mn(II) adiţionează doi moli de piridină, care pot apoi adiţiona în continuare 4 moli de tiouree, realizînd complecşi ce nu sînt disociaţi : $[py]_2MnX_2[SC(NH_2)_2]_4$: X = Cl, Br [753].

Dicloracetaţii şi tricloracetaţii de nichel şi de cobalt adiţionează 4 moli de piridină, coordinarea avînd loc probabil astfel :

$[py]_4M[OOCCH_{3-n}Cl_n]_2$: M = Co, Ni, n = 2 şi 3 [1855].

Oxalato-rutenatul(III) de potasiu este apt a da un aduct cu 2 moli de apă şi 2 moli de piridină : $\{[py]_2[H_2O]_2Ru[C_2O_4]_2\}K$ [575].

Octacoordinanţa se realizează cu concursul piridinei şi în cazul unor β-dicetonaţi $[py]_4M[dbm]_2$: M = Ni, Zn [1162].

Piridin-N-oxidul formează complecşi cu percloraţi ai lantanidelor [1675, 2842] şi cu toriul, cum este cationul : $Th[Opy]_8^{4\oplus}$ [2441].

Omologul metilat al piridin-oxidului se coordinează asemănător, generînd 4-picolin-N-oxido-complecşi cationici de tipul : $Ln[4\text{-}H_3C{-}pyO]_8^{3\oplus}$ Ln = lantanid [2512].

Exemple de săruri izolate sînt :

$Eu[4\text{-}CH_3pyO]_8X_3$: X = Cl, I, ClO_4, PF_6 [1975] şi $[4\text{-}H_3CpyO]_2Eu[Ttfac]_3$ [1975].

Metil-piridinele înseşi au fost utilizate la obţinerea unor complecşi. Astfel 2-metil-piridina (α-picolina) formează aducţi cu pentaclorura de uraniu : $UCl_5[2\text{-}H_3Cpy]_n$: n = 2 sau 3 [2270] ca şi cu dihidraţii unor tris-acetil-acetonaţi de lantanide :

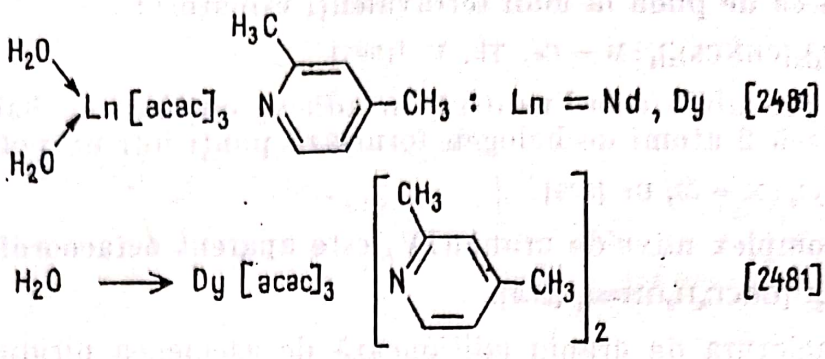
$(H_2O)_2Ln[acac]_3[2\text{-}H_3Cpy]$: Ln = Nd, Gd, Er [2481]

La fel reacţionează şi 3-metil-piridina (β-picolina) :

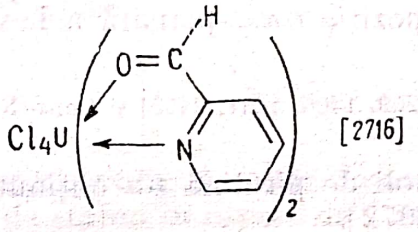
$UCl_5[3\text{-}H_3Cpy]_n$: n = 2 sau 3 [2270] şi $(H_2O)_2Dy[acac]_3[3\text{-}H_3Cpy]$ [2481].

Scanned with OKEN Scanner

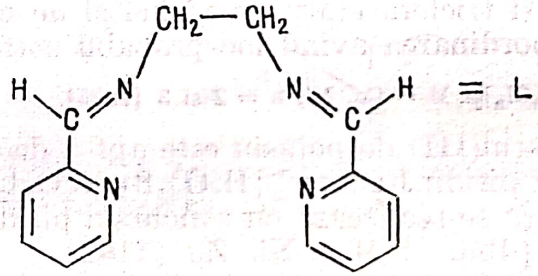
iar 2,4-dimetil-piridina (α,γ-lutidina) dă următorii aducți:



2-Piridin-carboxaldehida, aldehida acidului picolinic, formează un aduct cu tetraclorura de uraniu, cu structura probabilă următoare:



Baza Schiff obținută din această aldehidă în proporție de doi moli la un mol de etilen-diamină:

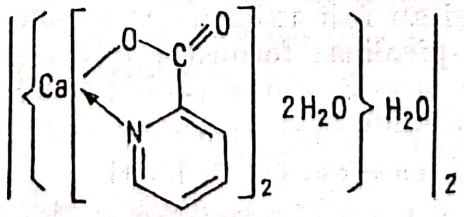


ormează complecși solizi de tipul:

LnX_3L: Ln = lantanid și Y; X = Cl, NO_3, NCS și o-HOC_6H_4COO [849],

iar în soluție predomină complexul probabil octacoordinat $[LnL_2]^{3\oplus}$ 849].

Sarea de calciu a acidului picolinic, trihidratată, s-a determinat structural:

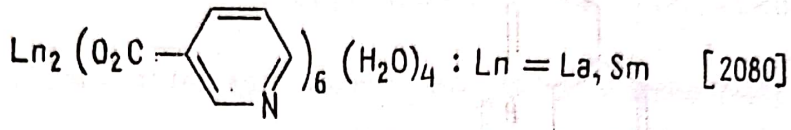


Structura acestui dimer constă din calciu octacoordinat puțin diferit de formula de mai sus; atomii care realizează coordinanța dodecaedrică

deformată a calciului sînt 2 atomi de O, unul de N şi un O de punte alături de $4H_2O$.

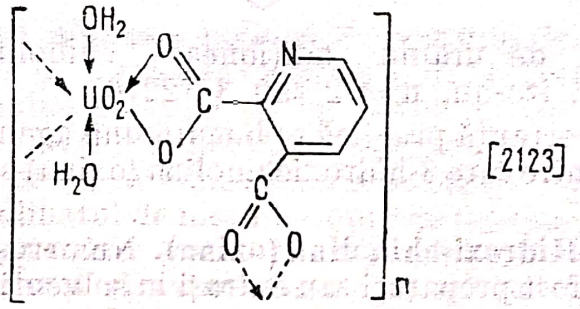
Acidul picolinic în soluţie este complexat pînă în proporţie de 4 moli la un ion de lantanid, funcţionînd bidentat [1880, 2388]. N-Oxidul corespunzător funcţionează numai monodentat [1880].

Izomerul acidului picolinic, acidul nicotinic, formează dihidraţi cu lantanidele. Structural s-au găsit dimeri, următorii

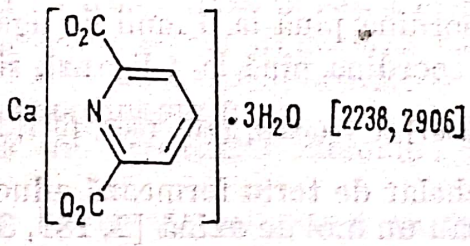


în care generatorul de complex este legat prin punte de 4 O carboxilici (din 4 carboxili comuni) un carboxil este chelatic bidentat şi cîte $2H_2O$ completează coordinanţa la 8.

Acidul piridin-2,3-dicarbonic, acidul chinolinic formează o sare de uranil dihidratată foarte probabil polimeră, cu uraniul octacoordinat:



Acidul piridin-2,6-dicarbonic (acidul dipicolinic) formează o sare de calciu trihidratată:



care constă din unităţi dimere ce conţin calciul coordinat dodecaedric cu 2 O şi 1 N de la ligandul tridentat, un O de punte şi 4 H_2O completează octacoordinanţa.

8.15.3.2.2. Chinolina şi derivaţii săi. Chinolina cunoaşte numai cîţiva aducţi de uranil cum sînt:

trans-$X_2UO_2(qu)_2$: X = CH_3COO, NO_3(?) [1425]

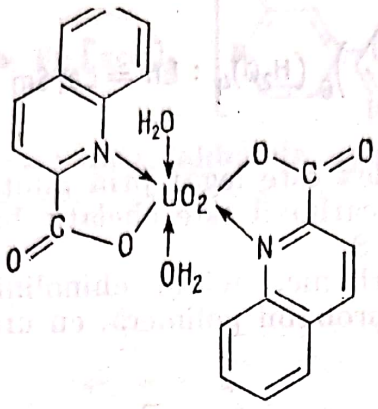
trans-$M^I_2(C_2O_4)_2UO_2(qu)_2$: M^I = Na, K [1425]

trans-$(NO_3)_2UO_2(OH_2)(qu)$ [2453]

Un monoacvocomplex al nitratului de uranil se cunoaşte şi cu metilchinolină [2453]. S-a izolat şi un aduct de compoziţia următoare :

$2NaCH_3COO.UO_2(CH_3COO)_2.2qu$ [1425].

Acidul chinolin-2-carboxilic, acidul chinaldic funcţionează chelatic bidentat la complexare cum se recunoaşte din sarea sa de uranil :



[209]

Pentaclorura de uraniu adiţionează chinolină şi izochinolină : $UCl_5[L]_n$: L = qu, izo-qu, n = 2 sau 3 [2270].

De mare importanţă practică se bucură unii agenţi chelatici ce derivă de la chinolină printre care 8-hidroxichinolina (oxina) este reactivul analitic curent.

8.15.3.2.3. 8-Hidroxi-chinolina (oxina). Numeroşi complecşi metalici octacoordinaţi au fost preparaţi sau extraşi în solvenţi organici cu 8-hidroxichinolină. Astfel s-a dovedit prin extracţie formarea tetrakis-chelaţilor unor cationi alcalino-pămîntoşi :

$H_2[M(oxin)_4]$: M = Sr [869], Ba [3049] şi $[RNH_3]_2[M(oxin)_4]$: R = alchil, M = Sr, Ba [2096, 3049].

Radiul poate coordina pînă la 6 moli de ligand de acest fel [2096].

Scandiul poate coordina pînă la 4 liganzi, similar cu toriul :

$H[Sc(oxin)_4]$ [2366, 2367] şi $Th(oxin)_4$ [949, 1008, 1011, 3192, 3193, 3194].

Acest tetrakis-chelat de toriu formează aducţi cu 2 moli de dimetilsulfoxid [694, 2795] sau un mol de oxină [2, 182, 3194].

S-a dovedit că structura acestor aducţi asigură coordinanţa 9 toriului : $[(H_3C)_2SO]_2Th[oxin]_4$ [2795] geometria de coordinare fiind pătratic antiprismatică+1 ; $[oxinH]Th[oxin]_4$ [2].

Actinidele omoloage uraniului formează în stare tetravalentă chelaţi similari :

$M[oxin]_4$: M = U [1011], Np [879, 1553], Pu [879, 1553, 2266, 2868], Am [879].

La protactiniu s-au evidenţiat hidroxo-oxinato-complecşi [2096].

Complecşi interni octacoordinaţi formează şi alte metale tetravalente :

$M[oxin]_4$: M = Ti [736], Zr [1008, 3083], Hf [1008], Nb [772, 773], W [90, 91, 370], Sn [2436]

Tetrahalogenurile unor metale pot adiționa 8 moli de oxină : $MCl_4 \cdot 8(oxinH)$ [1008], iar niobiul(V) și tantalul(V) formează diperoxo-complecși dihidratați, complexați cu 2 moli de oxină în sărurile lor de potasiu :

$K[M(O_2)_2(oxinH)_2(H_2O)_2]$: M = Nb, Ta [801]

În acești compuși coordinanța ar putea fi 8 sau 10 (dacă oxina funcționează chelatic bidentat și dacă apa se coordinează și ea la generatorul de complex).

Cationii actinidilici bivalenți formează pînă la tris-chelați, complecși cu oxină :

$MO_2[oxin]_3^{\ominus}$: M = U [63, 182, 493, 673, 2366, 2367], Pu [2366, 2367].

Dacă partenerul cationic este protonul [182, 695, 990, 1280, 1348] atunci coordinanța metalului central se reduce la 7, întrucît oxina neutră funcționează numai monodentat.

În sarea de potasiu a tris-chelatului uranilic cei trei anioni sînt echivalenți [182].

Bis-chelatul neutru poate fi anhidru sau hidratat :

$UO_2[oxin]_2 . nH_2O$: n = 0, 3 sau 4 [182]

Cel anhidru probabil este polimer de coordinație.

Este interesant de semnalat că manganul(II) formează cu oxina un compus care s-ar putea concepe ca un aduct cu coordinanța 8 la Mn, ceea ce încă nu este dovedit : $[oxinH]_2Mn[oxin]_2$ [196], Mn(II) s-ar comporta deci asemănător cu cationii alcalino-teroși (p. 840).

8-Hidroxichinolinatul de metil-beriliu este tetramer, $[H_3C—Be(oxin)]$ [645], probabil de tip cuban (tetraedru tetrapiramidat).

8.15.3.2.4. Derivați ai oxinei. Omologul metilat în poziția 2 al oxinei, 2-metil-8-hidroxichinolina sau 8-hidroxichinaldina, formează de asemenea complecși octacoordinați. Se cunosc următorii :

$M[2\text{-}H_3C—oxin]_4$: M = Th [2337, 3195], Np, Pu [1553].

Aductul cu un mol suplimentar de ligand este un amestec din acest complex și ligand „liber" [3195] (fixat în rețea prin legături de hidrogen și forțe van der Waals). S-a observat în general, că derivații oxinei substituiți în pozițiile 2 și 7 formează numai complecși normali, tetrakis-chelați, fără să depășească coordinanța 8 [2].

Uranilul formează un tris-chelat anionic : $[UO_2(2\text{-}H_3C—oxin)_3]^{\ominus}$ [2337].

Următorii derivați halogenați ai oxinei au fost complexați la ioni metalici cu coordinanța 8 :

— 5-clor-8-hidroxichinolina : $M[5\text{-Cl-oxin}]_4$: M = Np, Pu [1553], W [91].

— 5,7-dicloro-8-hidroxichinolina : $M[5,7\text{-}Cl_2\text{-oxin}]_4$: M = Th [2043], Np, Pu [1553], W [91] și $\{UO_2[5,7\text{-}Cl_2\text{-oxin}]_3\}^{\ominus}$ [2044, 3192].

— 5-bromo-8-hidroxichinolina : $W[5\text{-Br-oxin}]_4$ [91, 92], chelat ce posedă simetria D_{2d} aproape perfectă, inelele chelatice corespunzînd muchiilor *m* ale dodecaedrului de coordinare.

— 5,7-dibrom-8-hidroxichinolina : $M[5,7\text{-}Br_2\text{-oxin}]_4$: M = Th [2043], Np, Pu [1553], W [91] și $\{UO_2[5,7\text{-}Br_2\text{-oxin}]_3\}^{\ominus}$ [2044, 3192].

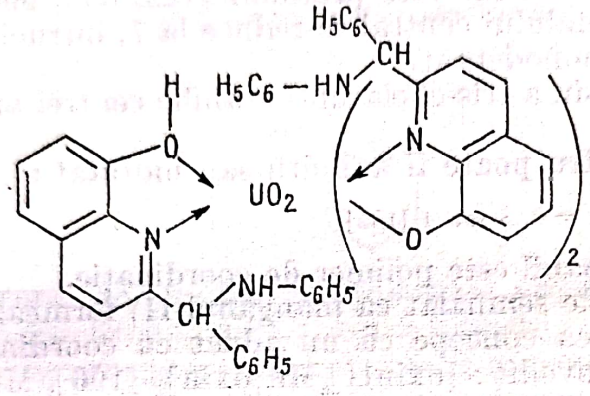
Cu acest ligand s-au sintetizat numeroși chelați ai lantanidelor, de tipul : $[L]Ln[5,7\text{-}Br_2\text{-oxin}]_3$: L = [ophen], $[5,7\text{-}Br_2oxinH]$, Ln = lantanid [2372] și $Ln[5,7\text{-}Br_2\text{-oxin}]_4R$: $R = NH_4$,

$H_2NC(NHC_6H_5)_2$, Ln = lantanid [2372]. Protactiniul(V) formează cu acest ligand şi cu ionul hidroxil complecşi micşti : $H_2\{Pa[OH]_6[5,7\text{-}Br_2\text{-oxin}]\}$ [2096].

— 5-clor-7-iod-8-hidroxichinolina : $M[5\text{-Cl-}7\text{-I-oxin}]_4$: M = Th [2043], Np, Pu [1553] şi $\{UO_2[5\text{-Cl-}7\text{-I-oxin}]_3\}^{\ominus}$ [2044, 3192].

— 5,7-diiod-8-hidroxichinolina : $\{UO_2[5,7\text{-}I_2\text{-oxin}]_3\}^{\ominus}$ [2044, 3192].

Alţi derivaţi ai oxinei conţin grupe funcţionale care s-ar putea coordina — în principiu — la metalul generator de complex, dar se pare că ciclul pentaatomic cu oxigen şi azot, heterociclic, este preferat. Astfel 7-(α-anilino-benzil)-8-hidroxichinolina, potenţial tridentată, formează un tris-chelat cu uranil în care este numai bidentată



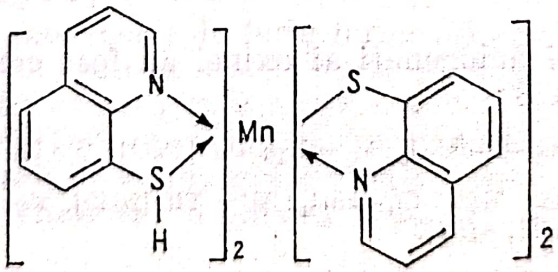
[2336]

Acidul 8-hidroxichinolin-5-sulfonic închide acelaşi ciclu pentaatomic :

$Th[oxin\text{-}5\text{-}SO_3H]_4$ şi $\{UO_2[oxin\text{-}5\text{-}SO_3H]_3\}^{\ominus}$ [2476], ca şi 5-acetil-8-hidroxichinolina ; $W[oxin\text{-}5\text{-}COCH_3]_4$ [91].

O lucrare (de disertaţie) se ocupă de stereochimia complecşilor metalelor de tranziţie octacoordinate, cu 8-hidroxichinolină şi derivaţi ca liganzi [370].

8.15.3.2.5. 8-Mercapto-chinolina (tioxina) şi derivaţii săi. Similar cu oxina, tioxina formează cu Mn(II) un complex de adiţie în care se pare că ionul este octacoordinat



[196]

4-Metil-tioxina şi 5-clor-tioxina se comportă similar :

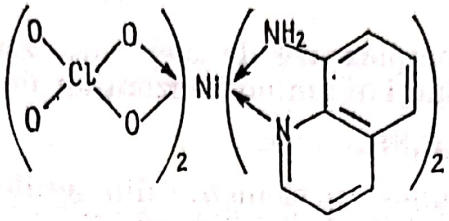
$[4\text{-}H_3C\text{-tioxinH}]_2Mn[tioxin\text{-}4\text{-}CH_3]_2$ [612]

$[4\text{-}H_3C\text{-tioxinH}]M[tioxin\text{-}4\text{-}CH_3]_3$: M = Sb, Bi [612]

$[5\text{-Cl-tioxinH}]M[tioxin\text{-}5\text{-Cl}]_3$: M = Sb, Bi [611]

Scanned with OKEN Scanner

8-Amino-chinolina formează cu percloratul de nichel un aduct probabil octacoordinat dacă $ClO_4^{\ominus}$ funcţionează bidentat:



[1266]

8.15.3.2.6. α,α′-Dipiridilul şi derivaţii săi. Aptitudinea α,α′-dipiridilului de a funcţiona chelatic bidentat face ca să fie cunoscute foarte multe combinaţii complexe ale lui — chiar la grade de oxidare foarte joase sau chiar 0. O lucrare de ansamblu (cu 747 de referinţe) se ocupă de complecşii acestui ligand (şi a terpiridilului şi 1,10-fenantrolinei) [1966].

Metalele alcalino-pământoase pot forma complecşi la gradul de oxidare 0, ca şi unele lantanide sau actinide, realizînd coordinanţa 8 în tetrakis-chelaţi:

$M[dipy]_4$; M = Ca, Sr, [1315], Ba [1314], Y [1317], La [1318], Ce, Nd [1322], U [1320, 1323].

Se cunosc şi unele „săruri complexe" de acest fel ca de pildă: $Na_4[M(dipy)_4][tetrahidrofuran]_8$: M = Th [1316], U [1323];

$Li[U(dipy)_4][tetrahidrofuran]_{3,5}$ [1323].

Complecşi ai lantanidelor trivalente cu α,α′-dipiridil se cunosc la perclorați [1672], cloruri [2803], selenocianuri [1147].

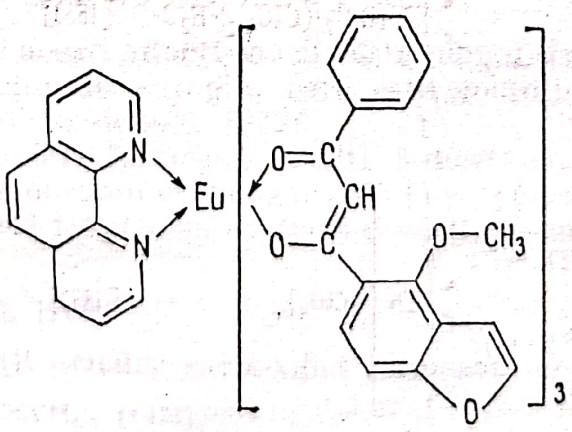
Obişnuit, acest ligand completează coordinanţa la 8 la unii ioni din săruri, funcţionînd deci ca adend în aducţii ce-i formează.

Următorii azotaţi ai elementelor trivalente adiţionează cîte un mol din acest ligand formînd aducţii:

$[NO_3]_3M[dipy]$: M = Eu [517], In [3040], Tl [928]

Dacă ioni ca acela de Ti sau V nu formează complecşi octacoordinaţi [615], scandiul şi lantanidele generează astfel de structuri în aducţi ca:

$[dipy]M[L]_3$: M = Ce, L = [tmacac], [tftmacac] [3044]; M = Pr, Nd, Sm—Yb, L = [hmacac] [2715]; M = Sc, L = Ttfac [1642]; M = Eu, L = [Ttfac] [227, 1643, 1975], [dbm] [1473, 1643, 1740, 1975, 2652], bac [1473, 1643, 1740], [acac] [1641, 1643]; M = Sm, Tb, L = [acac] [1641]



[1473]

$[dipy]Ln[OOCCH_{3-n}Cl_n]_3 . mH_2O$: n = 1, m = 0, Ln = Sm, Eu, Er [85, 2843, 2844], La, Ce, Pr, Nd, Dy [85, 2844], n = 2, m = 0, Ln = La, Pr, Nd, Sm și m = 1, Ln = Ce, Eu, Dy, Er [85, 2844]; n = 3, m = 0, Ln = La, Ce, Pr, Nd și m = 2, Ln = Sm, Eu, Dy, Er [85, 2844].

Cationul de uranil complexează de asemenea α,α′-dipiridilul [1918, 1919, 1920]. S-au izolat aducți ai amino-benzoaților de uranil :

$[dipy]UO_2[o\text{-}, m\text{-}, p\text{-}OOCC_6H_4NH_2]_2$ [2492].

Aducți cu dipiridil cunosc și elemente din seriile *d*, în care coordinanța 8 este posibilă pentru următorii compuși :

$[dipy]_2MF_4$ și $\{[dipy]_3MCl_2\}^{2\oplus}$: M = Zr, Hf [619]

$K[dipy]M(O_2)_3$ și $[dipy]M(OH)(OH_2)[O_2]_2$: M = Nb, Ta [800]

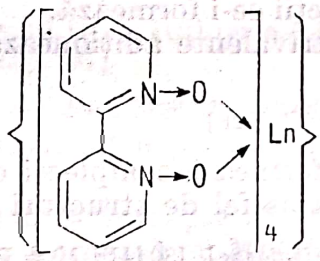
$[dipy]_2Ni[ClO_4]_2$ [1266]

Diiodura de tricarbonil-molibden, respectiv wolfram, adiționează un mol de dipiridil și formează un *dimer* : $\{[dipy]M(CO)_3I_2\}_2$: M = Mo, W [252] în care probabil se realizează coordinanța 8.

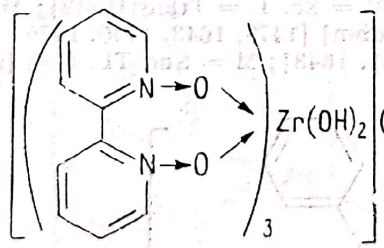
Printre *derivații* dipiridilului au servit la complexarea unor lantanide 4,4′-dimetil-dipiridilul [2803], 4,4′-di(*n*-butil)-dipiridilul și 4,4′-difenil-dipiridilul :

$X_3Ln[4,4'\text{-}R_2\text{-}dipy]$: X = NO_3, Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Lu, Y, R = $n\text{-}C_4H_9$ [1276]; X = $Cl_nH_{3-n}CCOO$, n = 0, 1, 2, Ln = Nd, Sm, Eu, Dy, Er, R = C_6H_5 [85]

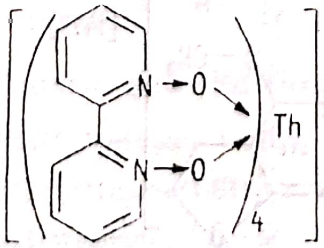
Aminooxidul-bipiridilului, bipiridil-dioxidul formează de asemenea complecși cu unele metale coordinîndu-se prin atomii de oxigen și închizînd cicluri heptaatomice probabil, ca în complecșii :



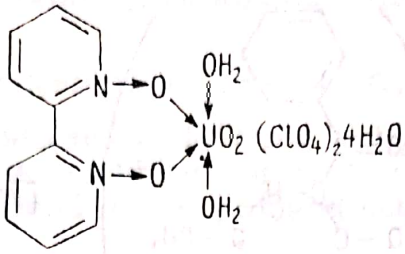
$(ClO_4)_3$; Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Yb, Y [1972]; Ln = Eu, Tb [2026]



$(ClO_4)_2 \cdot H_2O$ [1853]



$(ClO_4)_4$ [1853]



[1853]

nu este însă exclusă starea polimeră în care ligandul se leagă prin punți.

Tripiridilul a fost adiționat la tris-chelați de europiu în care ionul central este probabil cu coordinanța 9 dacă tripiridilul funcționează tridentat (dar nu este exclusă posibilitatea ca el să fie bidentat) : [tripy]Eu[dbm]$_3$ și [tripy]Eu[Ttfac]$_3$ [1975].

Complecșii acestui ligand (pe lîngă cei ai 2,2′-bipiridilului și 1,10-fenantrolinei) sînt trecuți în revistă într-o monografie (cu 747 referințe) [1966].

8.15.3.2.7.*1,10-Fenantrolina și derivații săi.* Cei mai mulți complecși ai 1,10-fenantrolinei rezultă prin adiția acestui ligand la ionul central care devine astfel coordinativ saturat. Se cunosc și unii compuși, perclorați, ai unor metale care coordinează 4 moli de ligand asigurîndu-se astfel coordinanța 8 la acestea :

{[ophen]$_4$Ln (ClO$_4$)$_3$: L = lantanid [2842], La, Ce, Pr, Nd [1672], Nd, Eu, Dy [1165] și {[ophen]$_4$Pb} (ClO$_4$)$_2$ 942, 2329].

Selenocianații se comportă similar :

{[ophen]$_4$M(ScCN)$_3$xROH : M = lantanid, Y sau Sc, x = 0, 3, R = CH_3 sau C_2H_5 [1147].

Printre aducții ce îi cunoaște 1,10-fenantrolina este și cel al perclo-ratului de bariu octahidratat în care numărul liganzilor coordinați este nesigur : $(H_2O)_8Ba[ophen](ClO_4)_2$ [2024].

Aducți octacoordinați cu mare probabilitate ai scandiului, itriului și lantanidelor sînt următorii :

[ophen]M[L]$_3$: M=Sc, L = [Ttfac] [516, 1642] ; M = Y, L= [dbm] [1976] ; M = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Er, Y [1641], Eu [84, 1641, 1643, 1975, 2652, 3126], Tb [1641, 1975] și L = [acac] ; M = Ce, L = [tmacac], [tmtfacac] [3044] ; M = Pr, Nd, Eu-Yb, L = [hmacac] [2715] ; M=Eu, L = [bac] [227, 1740] ; M = Nd, Tb [1976], Eu [84, 227, 1473, 1740, 1975, 1976] și L = [dbm] ; M = Eu, L = [btfac] [227] ; M = Eu [84, 227, 1975, 2973], Tb [227] și L = [Ttfac].

Dintre toți acești aducți se cunoaște numai structura aductului tris-acetil-acetonatului de europiu, care este coordinat după o geometrie antiprismatică distorsionată [3126].

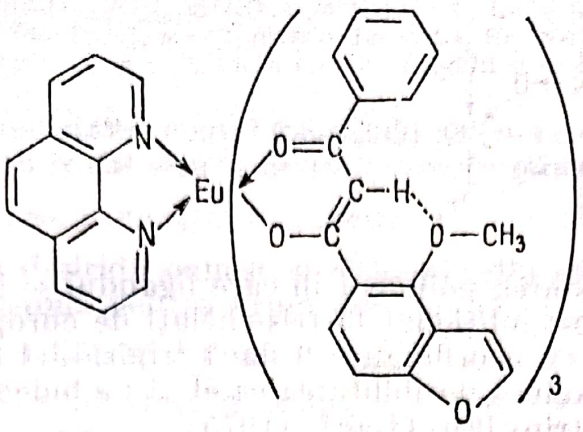
Aducți similari formează și alți β-dicetonați [1274, 1643] ca de pildă chelatul de europiu cu pongarolul : [1473] (v. p. 846).

Tris-chelatul tropolonei cu terbiul adiționează de asemenea 1,10-fenantrolina :

[ophen]Tb[T]$_3$ [2114].

Tris-chelații acizilor carboxilici formează aducții similari :

[ophen]Ln(OOCCH$_3$)$_3$ [1273]



[1473]

[ophen]Ln[$OOCH_{3-n}Cl_n$]$_3$: n = 1, Ln = Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Dy, Er [85, 2843, 2844], La [85, 2844]; n = 2, Ln = Ce, Pr, Dy [85, 2843, 2844], La, Nd, Sm, Eu, Er [85, 2844]; n = 3, Ln = Ce, Pr, Dy, Er [85, 2843, 2844] La, Nd, Sm, Eu [85, 2844]

Azotații lantanidelor dau de asemenea aducți cu un mol de 1,10-fenantrolină :

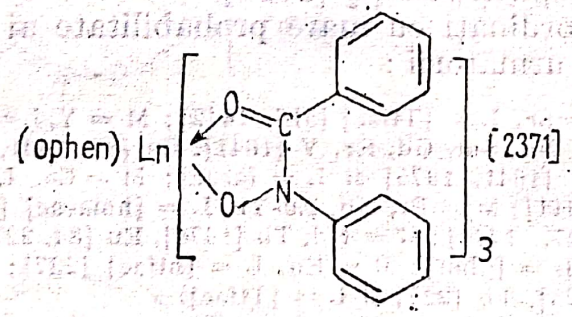
[ophen]Ln[NO_3]$_3$: Ln = lantanid [1273], Eu [517].

Aducți similari formează și azotații unor metale trivalente din grupa III A :

[ophen]M[NO_3]$_3$; M = In [3040], Tl [928].

Cupferonul formează cu lantanidele tris-chelați similari, care adiționează un mol de ligand neutru : [ophen]Ln[cupferon]$_3$ [2370].

La fel reacționează și complecșii cu acidul N-fenil-benzo-hidroxamic :



[2371]

Cationul de uranil formează chelați similari cu 1,10-fenantrolina [1918, 1919, 1920] ca de pildă :

[ophen]UO_2[L]$_2$: L = [hmacac] [2772], *o*-, *m*-, *p*-$OOCC_6H_4NH_2$ [2492]

precum și

[ophen][NO_3]UO_2[*o*-, *p*-$OOCC_6H_4NH_2$] [2492] și [ophen]UO_2[OH]Cl[OH_2]$_2$ (?) [1919]

Tetraclorura de toriu adiționează doi moli de 1,10-fenantrolină : [ophen]$_2ThCl_4$ [979].

Peroxo-complecșii de niobiu(V) și tantal(V) pot adiționa și ei cîte un mol de ligand heterociclic : K[ophen]M(O_2)$_3$: M = Nb, Ta [800].

Forme hidratate şi cu apă oxigenată în reţea ale acestor complecşi s-au obţinut :

$K[ophen]M[O_2]_3mH_2O.nH_2O_2$: M = Nb, Ta, m = 3 şi n = 0 şi 1 [1939, 1942]

anionul fiind dodecaedric deformat [1942] de simetrie C_S [1939].

Diiodura de molibden- şi wolfram-tricarbonil, complexează 1,10-fenantrolina formînd dimeri probabil octacoordinaţi :

$\{[ophen]M[CO]_3I_2\}_2$: M = Mo, W [252].

Deşi alte elemente din seria 3*d*, ca Ti sau V, nu s-au putut coordina cu 1,10-fenantrolină astfel ca să se ajungă la N.C. = 8 [612], totuşi nichelul(II) se pare că poate coordina 2 moli de heterociclu la care şi anionul perclorat se fixează. Dacă acesta este chelatic bidentat coordinat la nichelul(II) cationul are N.C. = 8 :

$[ophen]_2Ni[ClO_4]_2$ [1266].

Fenantrolina, pe lîngă aceşti complecşi octacoordinaţi mai formează şi mulţi alţii. O trecere în revistă (pe lîngă complecşii cu dipiridil şi terpiridil) cu 767 de referinţe este obiectul lucrării [1966].

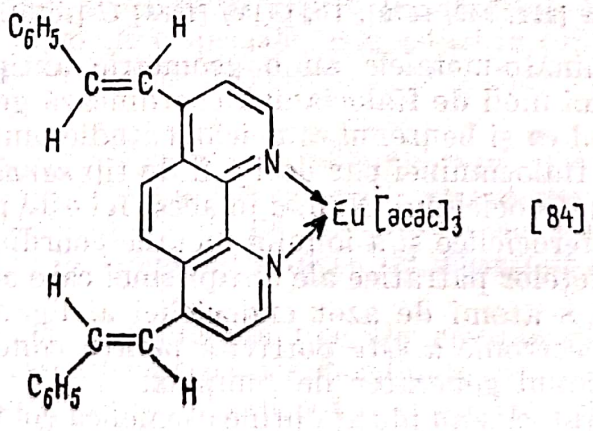
Ca şi fenantrolina, *derivaţii acesteia* se pot adiţiona la tri-chelaţii lantanidelor în raport molar de 1 : 1 [850] pentru a completa coordinanţa la 8 a generatorilor de complecşi. Exemple de asemenea compuşi sînt aducţii următori :

— cu 5,6-dimetil-1,10-fenantrolină : $[dmophen]Ln[OOCCH_nCl_{3-n}]_3$; Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Dy, Er, n = 0, 1 sau 2 [85].

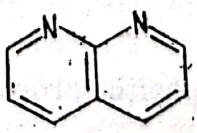
— cu 4,7-difenil-1,10-fenantrolină : $[dphophen]\ Ln\ [OOCCH_nCl_{3-n}]_3$: Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Dy, Er, n = 0, 1 sau 2 [85, 2844]

— cu 5-nitro-1,10-fenatrolină : $[5\text{-}O_2N\text{-}ophen]\ Ln[OOCCH_nCl_{3-n}]_3$ Ln=La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Dy, Er n = 0, 1 sau 2 [85]

— cu 4,7-distiril-1,10-fenantrolină :



8.15.3.2.8. 1,8-Naftiridina. Acest ligand nou



prezintă interes prin aceea că poate oferi elementelor din seria 3*d* coordinanţa 8 dacă se complexează aceştia în perclorații lor :

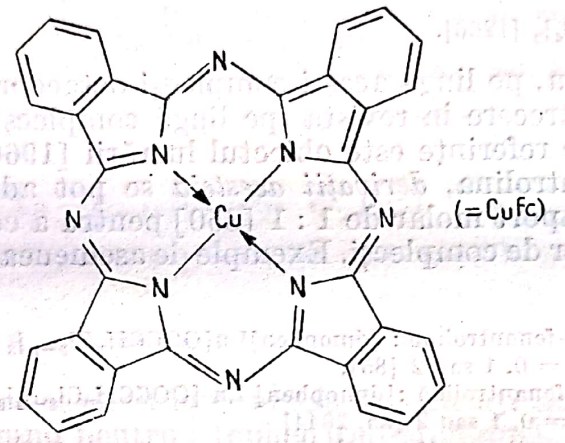
$Fe[Nftd]_4(ClO_4)_2$ [632,794, 1309, 2796] simetria de coordinare fiind dodecaedrică [632, 1309] ca şi a celor următori : $M[Nftd]_4(ClO_4)_2$: M = Mn, Co, Ni, Zn [2796], Mn, Ni, Cu, Zn, Pd, Cd [350].

S-au preparat şi complecşi micşti ai percloratului de fier :

$[H_2O)_4Fe[Nftd]_2(ClO_4)_2xH_2O$, $\{(H_3C-C\equiv N)_4Fe[Nftd]_2\}^{2\oplus}$ şi $(H_3C)_2Fe[Nftd]_3[ClO_4]_2$ [794].

8.15.4. FTALOCIANINA

Posibilitatea de coordinare a ftalocianinei (FcH_2) la atomi metalici este dată de perechile de electroni neparticipanţi de la atomii de azot endociclici :



Metalele bivalente, cum este cuprul anturat plan-pătratic, sînt coordinate prin perechile de electroni neparticipanţi ai atomilor de azot, prin legături σ.

Metalele tetravalente fixează însă doi moli de ftalocianină :

$M(Fc)_2$: M = Sn [211, 949, 1679], Th, U(IV) [1838] U [1075].

Bis-ftalocianinato-metalele au o geometrie antiprismatică [1838], prin urmare cei doi moli de ftalocianină coordinează generatorul de complex în acelaşi mod ca şi benzenul sau ciclopentadienilul, cromul respectiv fierul. Complecşii ftalocianinei par deci a fi de tip *sandwich* în care intervin *electroni* π ai heterociclului. Numai în acest fel este posibilă necoplanaritatea inelelor heterociclice şi a ionului metalic coordinat. Cei doi liganzi se află în planele feţelor pătratice ale antiprismei care asigură coordinarea ionului central la 8 atomi de azot endociclici ai liganzilor. În acest fel simetria norului electronic π este potrivită pentru contopirea cu orbitalii disponibili de la ionul generator de complex.

Este interesant că s-au putut obţine asemenea complecşi de tip sandwich şi cu lantanidele şi chiar cu scandiul :

(Fc)Ln(FcH) : Ln = La, Ce, Nd, Eu, Er, Yb [2034]

(Fc)Sc(FcH) [1597]

În asemenea complecşi poziţia protonului nu este precizată.

IMPORTANȚA PRACTICĂ A COMPLECȘILOR CU COORDINANȚA 8

Aproape toate elementele, într-un fel sau altul, își pot asuma coordinanța 8. Numai hidrogenul, fluorul și primele patru gaze inerte nu cunosc pînă în prezent această coordinanță. Importanța pentru cunoaștere, pentru știință a condițiilor în care apar aptitudinile de octacoordinare ale generatorilor de complecși și ale liganzilor constituie unul din aspectele esențiale ale *înțelegerii*, ale interpretării însușirilor de care se bucură compușii respectivi. Stabilitatea, sau dimpotrivă reactivitatea mare de care dau dovadă complecșii de acest fel, s-ar putea exploata în vederea obținerii unor materiale rezistente sau a unor *catalizatori* anumiți.

Numeroase elemente manifestă curent coordinanța 8. Dacă astfel de elemente apar în procesele vitale, ca microelemente cu rol biocatalitic, se oferă posibilitatea interpretării corecte a reacțiilor biochimice.

În tehnică, procese importante ca electroliza sau coroziunea capătă substrat rațional și posibilități de ameliorare prin cunoașterea, în general, a comportării complecșilor, deci și a acelora care se descriu aici. Calitatea și aderența depunerii electrolitice ca și mecanismul coroziunii prin complexare sînt în funcție de natura complecșilor din sistemele respective, de proprietățile acestora.

Obținerea de noi aliaje, ușoare și în același timp extradure, sau cu calități electrice și magnetice speciale, este astăzi în centrul preocupărilor tehnice pentru miniaturizarea instalațiilor, pentru noi cuceriri, pentru noi performanțe.

S-au încercat descompuneri termice ale unor tetrakis-chelați de Zr și Hf în vederea obținerii de oxizi refractari de calitate superioară [581]. De asemenea se studiază intens proprietățile unor tetrakis-chelați — în special de europiu — în vederea obținerii de materiale laser, în soluție și solide.

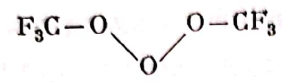
Dintre multiplele aspecte practice ale complecșilor se relevă *selectivizarea reacțiilor substanțelor organice* coordinate ca liganzi, la metale. Dintre numeroasele lucrări de acest gen pot fi citate ca exemple cîteva [179, 1465, 2131, 2141, 2172, 2798, 2799, 2800, 2801, 2865].

Cataliza reprezintă un alt aspect de cea mai mare importanță tehnică a compușilor coordinativi. Cîteva lucrări și literatura citată în ele pot oferi o privire de ansamblu [79, 1663, 1711, 1712, 1928, 2599]. Lantanidele, care preferă coordinanța 8, manifestă de asemenea proprietăți catalitice [186].

Scanned with OKEN Scanner

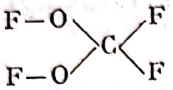
Faptul că în fluorura de cesiu, cesiul este coordinativ nesaturat, permite acestei sări să acţioneze catalitic asupra unor substanţe fluorurate care duc la compuşi cu totul neaşteptaţi ca de pildă :

— bis-(trifluormetil)-trioxid



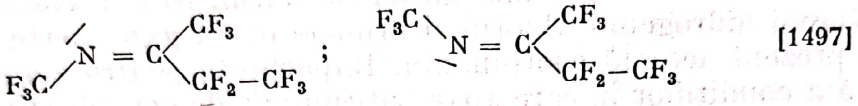
[70]

— bis-(fluoroxi)-difluorometan



[553, 1361, 1362]

—2-(trifluormetil-imino)-perfluorobutan (izomer, *cis* şi *trans*)



cis-C_2F_5 ; *trans*-C_2F_5 [1497]

Un alt exemplu de catalizator, în procese redox, este ortomolibdatul feric, $Fe_2(MoO_4)_3$ care conţine goluri dodecaedrice, avînd reţeaua granaţilor.

Proprietăţile catalitice se explică prin faptul că aceste goluri se pot ocupa cu $Mo^{2\oplus}$ care ia naştere în urma reducerii $Mo^{6\oplus}$ de coordinanţă 4. Odată cu reducerea se schimbă şi poziţia ionilor de molibden în reţea. Reoxidarea la $Mo^{6\oplus}$ este asociată cu trecerea la coordinare tetraedrică. Reversibilitatea procesului asigură condiţia catalizei [2360].

Rolul jucat de compuşii coordinativi în cataliză şi în biocataliză este studiat de un cerc tot mai larg de cercetători [1490]. Acest fapt reiese şi din creşterea numărului de lucrări prezentate la conferinţele internaţionale de chimie coordinativă. Astfel dacă în 1968 la secţia de cataliză s-au prezentat 22 de lucrări [527], în 1970 ele s-au ridicat la 33 [1490], ca în 1976 lucrările să se desfăşoare cu o secţie specială de cataliză unde numai conferinţele plenare au fost nu mai puţin de 6*).

Progresul realizat în dezvoltarea cunoştinţelor în chimia coordinativă la numerele de coordinaţie mari, pînă în prezent, reprezintă doar începutul unui proces de investigaţie care va lua proporţii tot mai mari. Urmarea va fi stăpînirea tot mai deplină a producţiei de bunuri materiale, a prevenirii şi înlăturării tot mai eficiente a cauzelor de îmbolnăvire şi de îmbătrînire, a obţinerii de noi soiuri de plante şi animale. Cheia în asemenea dezvoltare o oferă chimia coordinativă în ansamblul ei.

*) XVII International Conference on Coordination Chemistry, Hamburg, Republica Federală Germania, 6—10 septembrie, 1976.

PRECIZĂRI PRIVITOARE LA ORDONAREA MATERIALULUI BIBLIOGRAFIC

Lucrările citate şi prelucrate în această monografie cuprind literatura recenzată de revistele de referate pînă pe la mijlocul anului 1972.

În lista referinţelor bibliografice s-a adoptat criteriul albafetic al numelui primului autor (sau editor) din lucrările citate. În acest fel prezenta listă poate servi şi ca index alfabetic de nume (al primului autor). Întrucît transliterarea celor mai multe din nume s-a făcut pentru specificul limbii engleze, criteriul strict alfabetic nu a putut fi respectat. Din această cauză diferenţierile ce s-ar fi impus în limba română (ca ă să urmeze după a sau ţ după t) nu sînt făcute.

Numele de autori ai unor articole recenzate după revistele de referate „Chemisches Zentralblatt" care nu au fost găsite în „Chemical Abstracts" au fost înregistrate cu transliterarea specifică limbii germane pentru a găsi cu uşurinţă articolul citat după indexul de nume al acestei reviste.

Importanţa transliterării este esenţială mai ales pentru nume de autori din lucrări originale scrise în alt alfabet decît cel latin, în care caz identificarea lucrării autorului respectiv după numele acestuia este în funcţie de transliterarea adoptată. Din această cauză s-ar putea ca unul şi acelaşi autor să apară în lista astfel întocmită în două lucrări dacă pe lîngă lucrările recenzate de „Chemical Abstracts" mai are şi unele ce s-au cuprins numai în „Chemisches Zentralblatt".

S-ar putea ca puţine din cotele lucrărilor citate în text să fi rămas greşite, în care caz articolul poate fi cu uşurinţă identificat consultînd o altă parte a monografiei căci în principiu întreaga literatură a fost prelucrată în părţile II—IV ale lucrării.

Scanned with OKEN Scanner

BIBLIOGRAFIE

1. Aberson, J. A. Jr., Disertație, North Carolina Univ., Raleigh, N. C., *1969*, 100 p. Avail. Univ. Microfilms, Ann Arbor, Mich., Order No. 71—81—613. Din Diss. Abstr. Int., **B 32**, 417 (1971).
2. Abraham, J. și Corsini, A., Anal. Chem., **42**, 1528 (1970).
3. Abrahams, S. C. și Bernstein, J. L., J. Chem. Phys., **45**, 2745 (1956).
4. Abrahams, S. C. și Geler, S., Acta Cryst., **11**, 437 (1958).
5. Abramyan, G. K., Pilyankevich, A. N. și Frantsevich, I. N., Dokl. Akad. Nauk SSSR, **196**, 1054—5 (1971).
6. Adams, A. C., Univ. Microfilms (Ann Arbor, Mich.), Order No. 65.6188, Dissertation Abstr., **25**, 6209 (1965).
7. Adams, A. C. și Larsen, E. M., J. Amer. Chem. Soc., **85**, 3508 (1963).
8. Adams, A. C. și Larsen, E. M., Inorg. Chem., **5**, 228 (1966).
9. Adams, A. C. și Larsen, E. M., Inorg. Chem., **5**, 814 (1966).
10. Adams, W. J., Thompson, H. B. și Bartell L. S., J. Chem. Phys., **53**, 4040 (1970).
11. Adamson, A. W. și Perumareddi, J. R, Inorg. Chem, **4**, 247 (1965).
12. Adamson, A. W., Welker, J. P. și Volpe, M., J. Amer. Chem. Soc., **72**, 4030 (1950).
13. Addison, C. C., *Chemie in Nichtwässerigen Ionisierenden Lösungsmitteln*, Band III, F. Vieweg u. Sohn, Braunschweig, 1966.
14. Addison C. C., Amos, D. W., Sutton, D. și Hoyle, W. H. H., J. Chem. Soc., **A 1967**,
15. Addison, C. C., Boorman, P. M. și Logan, N., J. Chem. Soc., **1965**, 4978.
16. Addison, C. C., Boorman, P. M. și Logan, N., J. Chem. Soc. **1965**, 5146.
17. Addison, C. C., Boorman, P. M. și Logan, N., J. Chem. Soc., **A**. Inorg. Phys. Theoret., **1966**, 1434.
18. Addison, C. C., Boorman, P. M. și Logan, N., rezultate nepublicate.
19. Addison, C. C., Champ, A. J., Hodge, N. și Norbury, A. H., J. Chem. Soc., **1964**, 2354.
20. Addison, C. C., Garner, C. D., Simpson, W. B., Sutton, D. și Wallwork, S. C., Proc. Chem. Soc., **1964**, 367.
21. Addison, C. C. și Hathaway, B. J., J. Chem. Soc., **1960**, 1468.
22. Addison, C. C. și Hodge, N., J. Chem. Soc., **1954**, 1138.
23. Addison, C. C., Hodge, N. și Thomson, R., J. Chem. Soc., **1954**, 1143.
24. Addison, C. C. și Logan, N., rezultate nepublicate.
25. Addison, C. C. și Simpson, W. B., J. Chem. Soc., **1965**, 598.
26. Addison, C. C. și Sutton, D., Progr. Inorg. Chem, **8**, 195 (1967).
27. Addison, C. C. și Ward, B. G., J. Chem. Soc., **D 1966**, 155.
28. Aggarwal, R. C. și Singh, P. P., Indian J. Chem., **6**, 328 (1968).
29. Ahmed, A. H. M. și Glasser, L. S. D., Acta Crst., **B 25**, 2169 (1969).
30. Ahrland, S., Acta Chem. Scand., **3**, 783 (1949).
31. Ahrland, S., Acta Chem. Scand. **5**, 199 (1951).
32. Ahrland, S., Acta Chem. Scand., **5**, 1151 (1951).
33. Akselrad, A. și Callen, H., Appl. Phys. Lett., **19**, 464 (1971).
34. Albano, V., Bellon, P. L., Manassero, M. și Sansoni, M. J. Chem. Soc., **D 1970**, 1210.
35. Albers, H., Deutsch, M., Krastinat, W. și Ostern, H. von, Chem. Ber., **85**, 267 (1952).
36. Albers, H. și Lange, S., Chem. Ber., **85**, 279 (1952).
37. Albertsson, Jörgen și Oskarsson, A., Acta Chem. Scand., **22**, 1700 (1968).
38. Alcock, K., Best, G. F., Mesford, E. și Mckay, H. A. C., J. Inorg. Nucl. Chem., **6**, 328 (1958).
39. Alcock, N. W., J. Chem. Soc., **D 1966**, 536.
40. Alcock, N. W., J. Chem. Soc., **A 1968**, 1588.
41. Aldred, A. T., Trans AIME, **224**, 1082 (1962).
42. Alexandrov, V. B., Izv. Akad. Nauk S S S R, **142**, 181 (1962).

Scanned with OKEN Scanner

43. ALEXANDROV, V. B., Kristallogr. Redk. Elem., **1967,** 3.
44. ALEXANDROV, V. B., GORBATYI, L. V., ILYUKHIN, V. V., Kristallografiya, **13,** 512 (1968).
45. ALI, M. F. şi HARRIES, G. S., J. Chem. Soc., **D 1966,** 819.
46. ALI, S. A. H., U. S. At. Energ. Commun., **1967,** (RFK 58a).
47. ALI, S. A. H., Disertaţie, Technische Hochschule, Karlsruhe, **1967,** 70 p.
48. ALLAN, M. şi WILLIS, C. J., J. Amer. Chem. Soc., **1968,** 5343.
49. ALLARD, G., Bull. Soc. Chim. France, **51** (4), 1213 (1932).
50. ALLCOK, şi WALSH., Inorg. Chem., **10,** 1643 (1971).
51. ALLEN, A. D. şi BOTTOMLEY, F., Acconts Chem. Res., **1,** 360 (1958).
52. ALLEN, C. W., J. Chem. Educ., **44,** 38 (1967).
53. ALLEN, K. W., J. Chem. Phys., **41,** 840 (1964).
54. ALLPRESS, J. G. şi WADSLEY, A. D., Acta Cryst., **17,** 41 (1964).
55. ALLRED, A. L., J. Inorg. Nucl. Chem., **17,** 215 (1961).
56. ALLRED, A. L. şi ROCHOW, E. G., J. Inorg. Nucl. Chem, **5,** 264 (1958).
57. ALLRED, A. L. şi THOMPSON, D. W., Inorg. Chem., **7,** 1196 (1968).
58. ALOMAN, A., Stud. Cercet. Met., **13,** 235 (1968).
59. ALOMAN, A. P., GORELIK, S. S., MALOVETSKAYA, V. M. şi BUZANOV, V. I., Izv. Ucheb. Zaved., Tsvet. Met., **14,** 73 (1971).
60. ALOY, J., Recherches sur l'Uranium et ses Composes. These, Toulouse, **21,** 35 (1901).
61. AMBADY, G. K., Acta Cryst., Sect. B, **1968,** (Pt. 11), 1548.
62. AMILIUS, Z., LAAR, B. van şi RIETVELD, H. M., Acta Cryst., **B 25,** 400 (1969).
63. AMIRTHALIMGAN V., Acta Cryst., **13,** 61 (1960).
64. AMIRTHALIMGAM, V. şi MURALIDHAHAN, K. V., J. Inorg. Nucl. Chem., **26,** 2038 (1964).
65. AMMA, E. L. şi RUNDLE, R. E., J. Amer. Chem. Soc., **80,** 4141 (1958).
66. ANASTASSIOU, A. G. şi LAZARUS, R. M., J. Chem. Soc., **D 1970,** 373.
67. ANDEREGG, E., NAGELI, P., MÜLLER, F. şi SCHWARZENBACH, G., Helv. Chim. Acta, **42,** 827 (1959).
68. ANDERS, U. şi GRAHAM, W. A. G., J. Chem. Soc., **D 1965,** 499.
69. ANDERSON, H. H., J. Amer. Chem. Soc., **72,** 194 (1950).
70. ANDERSON, L. R. şi FOX, W. B., J. Amer. Chem. Soc., **89,** 4313 (1967).
71. ANDERSON, S. şi WADSLEY, A. D., Nature, **187,** 499 (1960).
72. ANDERSSON, L. H. şi KIESSLING, R., Acta. Chem. Scand., **4,** 160 (1950).
73. ANDRA, K., Z. Anorg. Allg. Chem., **361,** 254 (1968).
74. ANDRESS, K. H., GEHRING, W. şi FISCHER, K., Z. Anorg. Allg. Chem., **269,** 331 (1949).
75. ANDREWS, L. J. şi KEEFER, R. M., J. Amer. Chem. Soc., **71,** 3644 (1949).
76. ANDREWS, L. J. şi KEEFER, R. M., J. Amer. Chem. Soc., **73,** 5733 (1951).
77. ANDRIANOV, K. A. şi KURASEVA, N. A., Dokl. Akad. Nauk SSSR, **126,** 996 (1959).
78. ANDRIANOV, K. A. şi ODINET, V. A., Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., **3,** 460 (1959).
79. ANGELICI, H. J. şi BRUCE, E. L., J. Amer. Chem. Soc., **90,** 2499 (1968).
80. D'ANS, J. şi LAX, E., Taschenbuch für Chemiker und Physiker, **1943,** 170.
81. ANSCHÜTZ, L. şi WIRTH, H., Naturwiss., **43,** 59 (1956).
82. ANSCHÜTZ, L. şi WIRTH, H., Chem. Ber., **89,** 1530 (1956).
83. ANSELL, G. B. şi BULLEN, G. J., J. Chem. Soc., **D 1966,** 430.
84. ANTONESCU, E., Stud. Cercet. Chim., **15,** 645 (1967).
85. ANTONESCU, E., Teză de doctorat, Univ. Bucureşti, 1971.
86. APPEL, B. şi HUBER, W., Z. Anorg. Allg. Chem., **275,** 338 (1954).
87. APPLEMAN, D. E., Geol. Soc. An. Bull., **67,** 1666 (1956).
88. ARCH, A. şi YOUNG, R. C., Inorg. Synt., **2,** 17 (1946).
89. ARCHER, R. D., NASA Doc. N63—22397, 14 p. (1963).
90. ARCHER, R. D. şi WESLEY, B. B. Jr., J. Amer. Chem. Soc., **89,** 2236 (1967).
91. ARCHER, R. D. şi BONDS, W. D. Jr., Inorg. Chem., **10,** 2057 (1971).
92. ARCHER, R. D., BONDS, W. D. Jr. şi HAMILTON, W. C., Inorg. Chem., **10,** 1764 (1971).
93. ARDEN, T. V. şi WOOD, G. A., J. Chem. Soc., **1956,** 1596.
94. ARDLEY, G. W. şi COTTRELL, A. H., Proc. Roy. Soc., **A 219,** 328 (1953).
95. ARFEDSON, J. A., Svensker. Acad. Handl., **1822,** 425.
96. ARMER, B. şi SCHMIDBAUR, H., Angew. Chem., **82,** 120 (1970).
97. ARMSTRONG, H. E., J. Chem. Soc., **24,** 1114 (1871).
98. ARMSTRONG, H. E. şi BRONN, J. Chem. Soc., **25,** 859 (1872).
99. ARNOLD, M., J. Chem. Soc., **1936,** 1645.

Scanned with OKEN Scanner

2510. Rose, C. L., Mooney-Slater, Z. Krist., **120,** 278 (1964).
2511. Rose, H., Pogg. Ann., **20,** 154 (1830).
2512. Rose, N. J. şi Abramson, E., J. Chem. Phys., **42,** 1849 (1965).
2513. Rosen, O. şi Westgren, A., Geol. För. Förch., Stockholm, **60,** 226 (1938).
2514. Rosen, S. şi Goebel, J. A., Trans. Metallurg. Soc. AIME, **242,** 722 (1968).
2515. Rosenblumowna, S. şi Weil, S., Spravdozania Prac. Instit. farmaceutyczsnego, *1,* 6 (1928); C **1929,** II, 2222.
2516. Rosenheim, A., Z. Anorg. Chem., **54,** 97 (1907).
2517. Rosenheim, A., şi Daehr, H., Z. Anorg. Chem., **208,** 91 (1932).
2518. Rosenheim, A. şi Dehn, E., Chem. Ber., **47,** 392 (1914).
2519. Rosenheim, A. şi Dehn, E., Chem. Ber., **47,** 397 (1914).
2520. Rosenheim, A. şi Dehn, E., Chem. Ber., **48,** 1169 (1915).
2521. Rosenheim, A. şi Frank, P., Chem. Ber., **40,** 807 (1907).
2522. Rosenheim, A., Garfunkel, A., şi Kohn, F., Z. Anorg. Chem., **65,** 167 (1909).
2523. Rosenheim, A., Hakki, M. şi Krause, O., Z. Anorg. Chem., **209,** 176 (1932).
2524. Rosenheim, A., Hakki, M. şi Krause, O., Z. Anorg. Chem., **209,** 189 (1932).
2525. Rosenheim, A. şi Hertzmann, J., Chem. Ber., **40,** 813 (1907).
2526. Rosenheim, A. şi Kelmy, M., Z. Anorg. Chem., **206,** 31 (1932).
2527. Rosenheim, A. şi Kelmy, M., Z. Anorg. Chem., **206,** 32 (1932).
2528. Rosenheim, A. şi Kelmy, M., Z. Anorg. Chem., **206,** 33 (1932).
2529. Rosenheim, A. şi Kelmy, M., Z. Anorg. Chem., **206,** 35 (1932).
2530. Rosenheim, A. şi Kelmy, M., Z. Anorg. Chem., **206,** 39 (1932).
2531. Rosenheim, A. şi Kohn, F., Z. Anorg. Chem., **66,** 2 (1910).
2532. Rosenheim, A. şi Levy, W., Chem. Ber., **37,** 3667 (1904).
2533. Rosenheim, A. şi Lienau, H., Z. Anorg. Chem., **20,** 285 (1899).
2534. Rosenheim, A. şi Lienau, H., Z. Anorg. Chem., **20,** 286 (1899).
2535. Rosenheim, A. şi Lienau, H., Z. Anorg. Chem., **20,** 287 (1899).
2536. Rosenheim, A. şi Lienau, H., Z. Anorg. Chem., **20,** 289 (1899).
2537. Rosenheim, A. şi Lienau, H., Z. Anorg. Chem., **21,** 288 (1899).
2538. Rosenheim, A. şi Platsch, M., Z. Anorg. Chem., **20,** 313 (1899).
2539. Rosenheim, A., Raibmann, B. şi Schendler, G., Z. Anorg. Chem., **196,** 160 (1931).
2540. Rosenheim, A., Samter, V. şi Davidson, J., Z. Anorg. Chem., **35,** 424 (1903).
2541. Rosenheim, A. şi Schilling, J., Ber. Dtsch. Chem. Ges., **33,** 977 (1900).
2542. Rosenheim, A. şi Sorge, O., Chem. Ber., **53B,** 932 (1920).
2543. Ross, M. şi Evans, H. T. Jr., J. Inorg. Nucl. Chem., **15,** 338 (1960).
2544. Rossi, H., Dissert., München, **1902,** 34.
2545. Rossi, H., Dissert., München, **1902,** 37.
2546. Rossi, H., Dissert., München, **1902,** 40.
2547. Rossi, H., Dissert., München, **1902,** 41.
2538. Rossi, H., Dissert., München, **1902,** 54.
2549. Rossi, H., Dissert., München, **1902,** 55.
2550. Rossler, U. şi Schibert, K., Naturwiss., **38,** 331 (1951).
2551. Roth, R. S., J. Res. Natl. Bur. Std., **56,** 17 (1956).
2552. Roth, W. L., J. Amer. Soc., **69,** 4745 (1947).
2553. Rothery, E. J., Chemistry in Britain, **4,** 121 (1968).
2554. Rough, F. A. şi Bauer, A. A., *Constitution Diagrams of Uranium and Thorium,* Addison-Wesley Reading, Mass., 1958.
2555. Rouse, R. C., Z. Kristallogr., Kristallogeometrie, Kristallophys., Kristallochem., **134,** 69 (1971).
2556. Roy, M. şi Roy, R., J. Electrochem. Soc., **111,** 421 (1964).
2557. Roy, R. , J. Amer. Chem. Soc., **74,** 719 (1952).
2558. Rozen, A. M. şi Moisennko, E. I., Zh. Neorg. Khim., **4,** 1209 (1959).
2559. Rozenzweig, A. şi Cromer, D. T., Acta Cryst., B **26,** 38 (1970).
2560. Rozolovskii, V. Ya., Zh. Neorg. Khim., **16,** 1450 (1971).
2561. Rozolovskii, V. Ya. şi Babaeva, V. P., Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., **1971,** 873.
2562. Rüdorff, W., Erfurth, H. şi Kemmler-Sack, S., Z. Anorg. Allg. Chem., **364,** 273 (1967).
2563. Rüdorff, W., Kemmler, S. şi Leutner, H., Angew. Chem., **74,** 429 (1962).
2564. Rüdorff, W. şi Leutner, H., Liebigs Ann. Chem., **632,** 1 (1960).
2565. Rüdorff, W., Schwarz, H. G. şi Walter, M., Z. Anorg. Chem., **269,** 14 (1952).
2566. Rüdorff, W. şi Valet, G., Z. Anorg. Chem., **271,** 251 (1953).
2567. Ruff, O. şi Geisel, E., Chem. Ber., **37,** 1573 (1904).
2568. Ruff, O. şi Geisel, E., Chem. Ber., **38,** 2659 (1905).

Scanned with OKEN Scanner

Z, numărul de ordine, 39 și u., 54 și u., 100 și u.
— folosirea lui la formularea chimică, 38.
Z, simbol atomic general, 258 și u., 520.
*Z**, sarcina nucleară efectivă, 77.
z, axa înălțimilor, 39 și u., 170 și u., 196 și u.
z, număr rațional.
Zeolitică, apă, 310, 684.
Zachariasen, W.H., 409.
Zeoliți, 591 și u., 615.
— fibroși, 592 și u.
—, goluri în, 596—597.
— lamelari, 592 și u.
— tridimensionali, 592 și u.
Zincul, 555 și u.
—, aliaje, 555.
— coordinat antiprismatic, 555.
— — cubic, 555.
— — dodecaedric, 555—556.
— în compuși nestoechiometrici, 557—556.
— — dimeri ciclici octaatomici, 557.
— — tetrameri de tip cușcă, 556—557.
— metalic, 555.
Zircon, $ZrSiO_4$, 232.
—, — soluții solide, 279.
—, — tip de rețea, 205 și u., 268.
Zirconatul(IV), în structuri octacoordinate, 729.
Zirconiul, 480 și u.
—, aliaje, 480—481.
— coordinat antiprismatic, 481 și u.
— — — în tetrameri ciclici, 482—484.
— — — +1, 482.
— — cubic, 480, 481, 487.
Zirconiul coordinat dodecaedric, 484 și u.
— — prismatic-trigonal+2, 487.
— — variabil, 482.
— cu coordinanța 12, 481.
— heptacoordinat, 482, 485.
— hexacoordinat, 481 și u.
— în compuși nestoechiometrici, 481 și u.
— — soluție, îmbătrînire, învechire, 490.
— metalic, 480.
$ZrSiO_4$, zircon, 232.
— —, soluții solide, 279.
— —, tip de rețea, 205 și u., 268.
⊖, reprezentarea sarcinii formale negative ca sarcină elementară întreagă, 90.
⊕, reprezentarea sarcinii formale pozitive ca sarcină elementară întreagă 90.
43d, notație pentru simetria cubică, 619.
$\bar{4}$, axa principală a antiprismei-rombice, 208, 260, 265.
$\bar{4}$2m, notație pentru simetria antiprismei rombice, 262.
—, — — — dodecaedrului trigonal, 170, 199 și u., 206, 234, 235.
—, — — — dodecaedrului trigonal de simetrie D_{2d}, 170 și u., (și S_4), 199 și u., 221, 235.
$\bar{6}$, axă principală în bipiramida hexagonală „încreștită", 236.
$\bar{8}$, axa principală a antiprismei pătratice, 146, 150.
$\bar{8}$2m, notație pentru simetria antiprismei pătratice, 146.

Redactor : ing. HENRIETTA TURCU
Tehnoredactor : PETRU BRUMĂ

Bun de tipar 28.02.1977. Tiraj 2700 ex. Hîrtie tipar înalt A 80% grad alb de 63 g/m². Format 16/70 × 100. Coli de tipar 59,25.

C. Z. pentru biblioteci mari { *541.49* / *541.54*

C. Z. pentru biblioteci mici : 541.4

cd. 260 I. P. INFORMAȚIA
Str. Brezoianu nr. 23—25,
București

Scanned with OKEN Scanner

TABELUL PROPRIETĂȚILOR PERIODI

PERIOADE ▼ GRUPE ▶

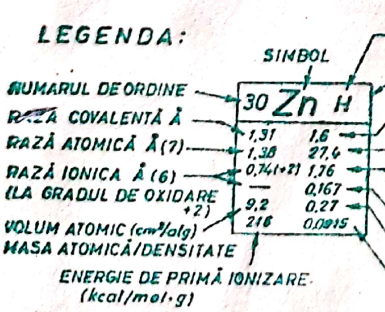
PROCENTUL DE CARACTER IONICAL LEGĂTURII CHIMICE

DIFERENȚA ÎN ELECTRONEGATIVITATE	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	1,1	1,2	1,3	1.
PROCENTUL DE CARACTER IONIC %	0,5	1	2	4	6	9	12	15	19	22	26	30	34	3

	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIIIB		
1	1 H H 0,37 2,1 — 0,108 2,08(-1) 0,014 — 14,1 0,0006 513 3,45									
2	3 Li Ci,H 1,34 1,0 1,55 32,48 0,60(+1) 0,72 — 0,108 13,1 0,17 1240 0,79	4 Be H 0,90 1,5 1,12 73,9 0,31(+2) 2,8 — 0,25 5,0 0,38 215 0,45								
3	11 Na Ci,H 1,54 0,9 1,90 24,12 0,95(+1) 0,62 — 0,218 33,7 0,32 119 0,295	12 Mg H 1,30 1,2 1,60 32,517 0,65(+2) 2,14 — 0,224 14,0 0,38 176 0,26								
4	19 K Ci 1,96 0,8 2,35 18,9 1,33(+1) 0,55 — 0,143 45,3 0,23 100 0,177	20 Ca Cc,Ci,H 1,74 1,0 1,97 36,74 0,99(+2) 2,1 — 0,218 29,9 0,3 141 0,149	21 Sc Cc,H 1,44 1,3 1,62 81 0,81(+3) 3,8 — 0,015 15,0 0,018 151 0,13	22 Ti Ci,H 1,36 1,5 1,47 106,5 s 0,90(+2) 3,7 0,68(+4) 0,024 10,6 — 158 0,126	23 V Ci — 1,6 1,34 106 0,74(+3) 4,2 0,59(+5) 0,04 8,35 — 156 0,120	24 Cr Ci — 1,6 1,27 72,97 0,69(+3) 3,3 0,52(+6) 0,078 7,23 0,16 156 0,11	25 Mn A — 1,5 1,26 53,7 0,80(+2) 3,50 0,46(+7) 0,054 7,39 — 171 0,115	26 Fe Cc,Ci — 1,8 1,26 84,6 0,76(+2) 3,67 0,64(+3) 0,10 7,1 0,18 182 0,11	27 Co Cc,H — 1,8 1,25 93 0,79(+2) 3,64 0,63(+3) 0,16 6,7 0,15 181 0,099	28 Ni Cc,H — 1,8 1,24 91,0 0,78(+2) 4,21 0,62(+3) 0,145 6,6 0,22 176 0,105
5	37 Rb Ci 2,11 0,8 2,48 18,1 1,48(+1) 0,55 — 0,080 55,9 — 96 0,080	38 Sr Cc,Ci,H 1,92 1,0 2,15 33,8 1,13(+2) 2,1 — 0,043 33,7 — 131 1,76	39 Y H 1,62 1,3 1,60 93 0,93(+3) 2,7 — 0,019 19,8 0,035 152 0,071	40 Zr H 1,48 1,4 1,60 120 0,80(+4) 4,0 — 0,024 14,1 — 160 0,066	41 Nb Ci — 1,6 1,46 — 0,70(+5) 6,4 — 0,080 10,8 0,125 156 0,065	42 Mo Ci,H — 1,8 1,39 128 0,68(+4) 6,6 0,62(+6) 0,19 9,4 0,35 166 0,061	43 Tc — 1,9 1,36 120 — 5,5 — — — — 167 —	44 Ru H — 2,2 1,34 148 0,69(+3) 6,1 0,65(+4) 0,10 — 0,22 8,3 — 173 0,057	45 Rh Cc — 2,2 1,34 127 0,86(+2) 5,2 — 0,22 8,3 0,21 178 0,059	46 Pd Cc — 2,2 1,37 90 0,50(+2) 4,0 — 0,093 8,9 0,17 192 0,058
6	55 Cs Ci 2,25 0,7 2,67 16,3 1,69(+1) 0,50 — 0,053 70 — 90 0,052	56 Ba Ci 1,98 0,9 2,22 35,7 1,35(+2) 1,83 — 0,016 39 — 120 0,068	57 La Cc,H* 1,69 1,1 1,87 95 1,15(+3) 1,5 — 0,017 22,5 0,033 129 0,045	72 Hf Ci,H — 1,3 1,58 159 0,81(+4) 5,2 — 0,031 13,6 0,22 127 0,035	73 Ta Ci — 1,5 1,46 180 s 0,73(+5) 6,8 — 0,081 10,9 0,13 138 0,036	74 W Ci — 1,7 1,39 185 0,64(+4) 8,05 0,68(+6) 0,181 9,53 0,40 166 0,032	75 Re H — 1,9 1,37 152 — 7,9 — 0,051 8,85 0,17 182 0,033	76 Os H — 2,2 1,35 162 0,67(+4) 6,4 — 0,11 8,43 — 201 0,031	77 Ir Cc — 2,2 1,36 152 0,66(+4) 6,6 — 0,139 8,54 0,14 212 0,031	78 Pt Ci — 2,2 1,38 122 0,52(+2) 5,2 — 0,095 9,10 0,17 207 0,032
7	87 Fr Ci — 0,7 — — 1,76(+1) — — — — —	88 Ra Ci — 0,9 — 27,4 1,40(+2) 2,4 — — 45 — — —	89 Ac ** — 1,1 — — 1,18(+3) — — — — —	104 Ku(Rf)	105 Ha(Bo)					

*	58 Ce Cc,H 1,65 1,1 1,81 95 1,11(+3) 1,2 1,01(+4) 0,013 21,0 0,026 159 0,042	59 Pr H 1,65 1,1 1,82 79 1,09(+3) 1,60 0,92(+4) 0,015 20,8 0,028 133 0,048	60 Nd H 1,64 1,2 1,82 69 1,08(+3) 1,70 — 0,013 20,6 0,031 145 0,045	61 Pm H — — — — 1,06(+3) — — — — — 133 —	62 Sm A 1,66 1,2 1,66 46 1,04(+3) 2,7 — 0,011 18,9 — 129 0,042	63 Eu Ci 1,85 — 2,04 42 1,12(+2) 2,2 — 0,012 28,9 — 131 0,039
**	90 Th Cc 1,65 1,3 — — 1,14(+3) 4,6 0,95(+4) 0,059 19,9 — — 0,034	91 Pa A — 1,5 — 130 1,12(+3) — 0,91(+4) — 15,0 — — —	92 U Ci,A 1,42 1,7 — 110 1,11(+3) 2,7 0,89(+4) 0,034 12,5 0,064 — 0,028	93 Np Ci,H — 1,3 — — 1,09(+3) — 0,88(+4) — 21,1 — — —	94 Pu Cc,Ci,A — — — — 1,07(+3) — 0,86(+4) — — — — —	95 Am H,A — — — — 1,06(+3) — 0,85(+4) 0,007 20,8 — — 0,033

LEGENDA:



STRUCTURA CRISTALINĂ (2)
CONTURUL (1)
ELECTRONEGATIVITATEA (A LUI PAULING)
CALDURA DE VAPORIZARE (kcal/atom·g) (4)
CALDURA DE TOPIRE (kcal/atom·g)
CONDUCTIBILITATE ELECTRICĂ (MICROOHMI)⁻¹ (5)
CONDUCTIBILITATE TERMICĂ (cal/cm²/cm/°C/sec) (3)
CĂLDURĂ SPECIFICĂ (cal/g/°c)

INDICAȚII
s SUBLIMARE
1) ..... ELEMENTE DIN BLOCUL s
—·— ELEMENTE DIN BLOCUL p
+++++ GAZE RARE
——— METALE DIN BL
- - - - METALE DIN BL

Scanned with OKEN Scanner

RIODICE ALE ELEMENTELOR

1,1	1,2	1,3	1,4	1,5	1,6	1,7	1,8	1,9	2,0	2,1	2,2	2,3	2,4	2,5	2,6	2,7	2,8	2,9	3,0	3,1	3,2
26	30	34	39	43	47	51	55	59	63	67	70	74	76	79	82	84	86	88	80	91	92

							VIII A = 0
							2 He H 0,93 — — 0020 — 0,005 — — 31,8 0,0003 567 1,25
				5 B H 0,82 2,0 0,98 75 0,20(+3) 5,3 — 10^{-12} 4,6 — 191 0,309	6 C D H 0,77 2,5 0,914 171,7 s 2,60(-4) — 0,16(+4) 0,0007 3,3 0,057 260 0,165	7 N H 0,75 3,0 0,92 0,666 1,71(-3) 0,086 0,11(+5) — 17,3 0,00006 336 0,247	8 O A 0,73 3,5 — 0,815 1,40(-2) 0,053 0,09(+6) — 14,0 0,00006 314 0,218	9 F A 0,72 4,0 — 0,755 1,36(-1) 0,081 0,07(+7) — 17,1 — 402 0,18	10 Ne Cc 1,31 — — 0,431 — 0,080 — — 16,8 0,0001 497 —
				13 Al Cc 1,18 1,5 1,43 67,9 0,50(+3) 2,55 — 0,382 10,0 0,50 138 0,215	14 Si D 1,11 1,8 1,32 (40,8) 2,71(-1) 11,1 0,41(+4) 0,10 12,1 0,20 188 0,162	15 P A 1,06 2,1 1,28 2,97 2,12(-3) 0,15 0,34(+5) 10^{-17} 17,0 — 254 0,177	16 S A 1,02 2,5 1,27 3,015 1,84(-2) 0,34 0,29(+6) 10^{-23} 15,5 0,0007 239 0,175	17 Cl A 0,99 3,0 — 2,44 1,81(-1) 0,77 0,26(+7) — 18,7 0,00002 300 0,116	18 Ar Cc 1,74 — — 1,56 — 0,281 — — 24,2 0,00004 363 0,125
	IB		IIB						
H	28 Ni Cc,H — 1,8 1,24 91,0 0,78(+2) 4,21 0,62(+3) 0,145 6,6 0,22 176 0,105	29 Cu Cc 1,38 1,9 1,28 72,8 0,96(+1) 3,11 0,96(+2) 0,593 7,1 0,94 178 0,092	30 Zn H 1,31 1,6 1,38 27,4 0,74(+2) 1,76 — 0,167 9,2 0,27 216 0,0915	31 Ga A 1,26 1,6 1,41 — 1,48(+1) 1,34 0,62(+3) 0,058 11,8 — 138 0,079	32 Ge D 1,22 1,8 1,37 68 0,93(+2) 7,6 0,53(+4) 0,022 13,6 0,14 187 0,078	33 As A 1,19 2,0 1,39 7,75 s 2,22(-3) 6,62 0,47(+5) 0,029 13,1 — 231 0,082	34 Se H 1,16 2,4 1,40 3,34 1,98(-2) 1,25 0,42(+6) 0,08 16,5 0,00001 225 0,084	35 Br A 1,14 2,8 — 3,58 1,95(-1) 1,26 0,39(+7) 10^{-18} 23,5 — 273 0,070	36 Kr Cc 1,89 — — 2,16 — 0,39 — — 32,2 0,00002 323 —
c	46 Pd Cc — 2,2 1,37 90 0,50(+2) 4,0 — 0,093 8,9 0,17 192 0,058	47 Ag Cc 1,53 1,9 1,44 60,7 1,26(+1) 2,70 — 0,616 10,3 0,98 175 0,056	48 Cd H 1,48 1,7 1,54 23,9 0,97(+2) 1,46 — 0,146 13,1 0,22 207 0,055	49 In A 1,44 1,7 1,66 53,7 1,32(+1) 0,78 0,81(+3) 0,111 15,7 0,057 133 0,057	50 Sn A 1,41 1,8 1,62 70 1,12(+2) 1,72 0,71(+4) 0,088 16,3 0,16 169 0,054	51 Sb A 1,38 1,9 1,59 46,6 2,45(-3) 4,74 0,62(+5) 0,026 18,4 0,05 199 0,049	52 Te H 1,35 2,1 1,60 11,9 2,21(-2) 4,28 0,56(+6) 10^{-6} 20,5 0,014 208 0,047	53 I A 1,33 2,5 — 5,2 2,16(-1) 1,87 0,50(+7) 10^{-15} 25,7 0,001 241 0,052	54 Xe Cc 2,09 — — 3,02 — 0,55 — — 42,9 0,0001 280 —
c	78 Pt Ci — 2,2 1,38 122 0,52(+2) 5,2 — 0,095 9,10 0,17 207 0,032	79 Au Cc 1,50 2,4 1,44 81,8 1,37(+1) 3,03 — 0,42 10,2 0,71 213 0,031	80 Hg A 1,49 1,9 1,57 13,9 1,10(+2) 0,56 — 0,011 14,8 0,02 241 0,033	81 Tl H 1,48 1,8 1,71 38,8 1,40(+1) 1,02 0,95(+3) 0,085 17,2 0,093 141 0,031	82 Pb Cc 1,47 1,8 1,75 42,6 1,20(+2) 1,22 0,84(+4) 0,046 18,3 0,083 171 0,031	83 Bi A 1,46 1,9 1,70 42,7 1,20(+3) 2,6 0,74(+5) 0,009 21,3 0,02 185 0,034	84 Po A — 2,0 1,76 29 — — — 0,02 22,7 — — —	85 At — 2,2 — 6 — — — — — — — —	86 Rn Cc 2,14 — — 3,92 — 0,69 — — — — 248 —

A	63 Eu Ci	64 Gd H	65 Tb H	66 Dy H	67 Ho H	68 Er H	69 Tm H	70 Yb Cc	71 Lu H
	1,85 — 2,04 42 1,12(+2) 2,2 — 0,012 28,9 — 131 0,039	1,61 1,1 1,78 72 1,02(+3) 3,70 — 0,007 19,9 0,021 142 0,071	1,59 1,2 1,77 70 1,00(+3) 3,9 — 0,009 19,2 — 155 0,044	1,59 — 1,77 67 0,99(+3) 4,1 — 0,011 19,0 0,024 157 0,041	1,58 1,2 1,76 67 0,97(+3) 4,1 — 0,011 18,7 — — 0,039	1,57 1,2 1,75 67 0,96(+3) 4,1 — 0,012 18,4 0,023 — 0,040	1,56 1,2 1,74 59 0,95(+3) 4,4 — 0,011 18,1 — — 0,038	1,70 1,1 1,92 38 1,13(+2) 1,8 0,94(+3) 0,035 24,8 — 143 0,035	1,56 1,2 1,74 90 0,93(+3) 4,6 — 0,015 17,8 — 115 0,037
Ci A	95 Am H,A — — — — 1,06(+3) — 0,85(+4) 0,007 20,8 — — 0,093	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lw

+++ GAZE RARE — METALE DIN BLOCUL d --- METALE DIN BLOCUL f

2) Cc - CUBIC CENTRAT PE FEȚE Ci - CUBIC CU INTERIOR CENTRAT H - HEXAGONAL

D - DIAMANT A - ALTE TIPURI DE REȚELE

3) LA TEMPERATURA CAMEREI

4) LA PUNCTUL DE FIERBERE

5) DE LA 0°-20°

6) ÎN STARE CRISTALINĂ PT. COORDINANȚĂ 6

7) RAZĂ METALICĂ PT. COORDINANȚĂ 12

Scanned with OKEN Scanner